

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 1 日 (01.07.2004)

PCT

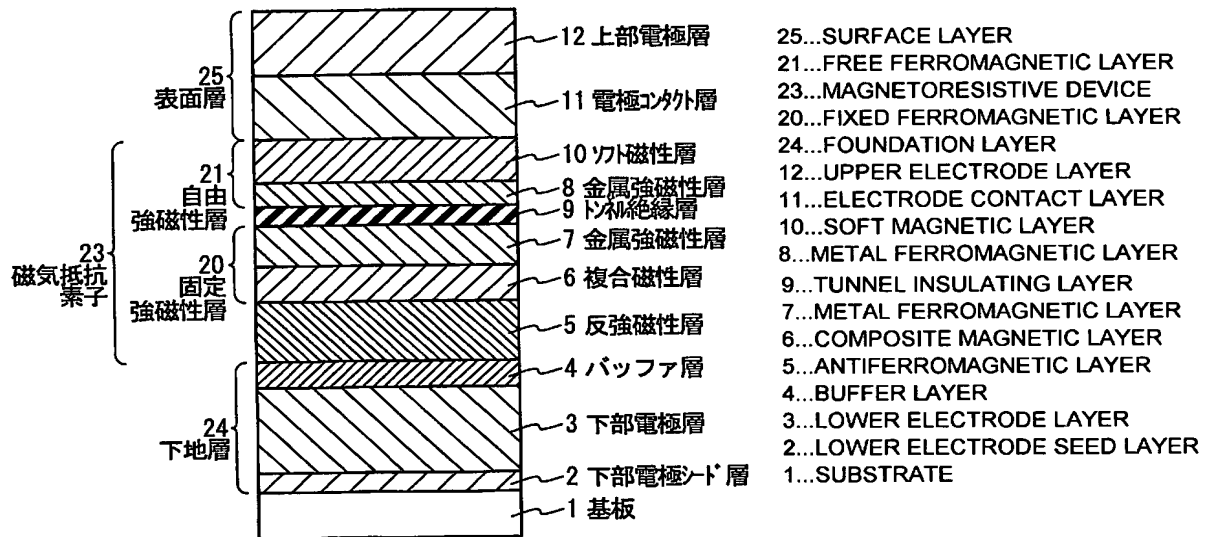
(10) 国際公開番号
WO 2004/055914 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 43/08, 43/12, G11B 5/39, G01R 33/09, H01F 10/32, H01L 27/105 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福本 能之 (FUKU-MOTO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 志村 健一 (SHIMURA, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 上條 敦 (KAMIJO, Atsushi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016067 (74) 代理人: 工藤 実 (KUDOH, Minoru); 〒140-0013 東京都 品川区南大井六丁目 2 4 番 1 0 号 カドヤビル 6 階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 16 日 (16.12.2003) (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-364350
2002 年 12 月 16 日 (16.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC TUNNEL DEVICE AND MAGNETIC MEMORY USING SAME

(54) 発明の名称: 磁気トンネル素子及びそれを用いた磁気メモリ



(57) Abstract: A magnetoresistive device comprises an antiferromagnetic layer (5), a fixed ferromagnetic layer (20), a tunnel insulating layer (9) and a free ferromagnetic layer (21). The fixed ferromagnetic layer (20) is joined to the antiferromagnetic layer (5) and has a fixed spontaneous magnetization. The tunnel insulating layer (9) is joined to the fixed ferromagnetic layer (20) and nonmagnetic. The free ferromagnetic layer (21) is joined to the tunnel insulating layer (9) and has a free spontaneous magnetization which can be reversed. The fixed ferromagnetic layer (20) comprises a first composite magnetic layer (6) for preventing at least one of the constituent materials of the antiferromagnetic layer (5) from diffusing into the tunnel insulating layer (9).

(57) 要約: 磁気抵抗デバイスは、反強磁性層 (5) と、固定強磁性層 (20) と、トンネル絶縁層 (9) と、自由強磁性層 (21) とを備える。固定強磁性層 (20) は、反強磁性層 (5) に接合され、固定される固定自発磁化を有する。トンネル絶縁層 (9) は、固定強磁性層 (20) に接合され、非磁性である。自由強磁性層 (21) は、トンネル絶縁層 (9) に接合され、反転可能な自由自発磁化を有する。固定強磁性層 (20) は、反強磁性層 (5) を構成する材料の少なくとも一種がトンネ

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

磁気トンネル素子及びそれを用いた磁気メモリ

5

技術分野

本発明は、磁気トンネル素子（磁気抵抗デバイス）及び磁気抵抗デバイスの製造方法に関し、特に、トンネル磁気抵抗効果（TMR効果）を示す磁気トンネル接合（MTJ）を含む磁気トンネル素子（磁気抵抗デバイス）、その製造方法、及びそれを用いた磁気メモリに関する。

背景技術

近年、巨大磁気抵抗効果（GMR : Giant Magnetoresistance）を示す磁気抵抗素子を用いた磁気ヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ（MRAM : Magnetoresistive Random Access Memory）の開発が進められている。このようなデバイスに用いられる磁気抵抗素子はスピバルブと呼ばれる構成を持ち、反強磁性層／強磁性層／非磁性層／強磁性層を備えている。非磁性層がCuなどの導電層の場合、スピバルブ型GMRと呼ばれ、非磁性層が絶縁層の場合スピバルブ型TMR（Tunnel Magnetoresistance）と呼ばれている。

図 1 は、スピンバルブ型 TMR 磁気抵抗デバイスの断面を示している。図 1 を参照して、磁気抵抗デバイスは、基板 101 上に設けられた電極としての下地層 124、反強磁性層 123、固定強磁性層 120、トンネル絶縁層 122、自由強磁性層 121 及び表面層 125 を備えている。固定強磁性層 120 は、向きが固定された自発磁化を有し、自由強磁性層 121 は、向きが反転可能な自発磁化を有している。

自発磁化の向きを強固に固定するために、固定強磁性層 120 は、しばしば、反強磁性層 123 に接合するように形成される。それにより、反強磁性層 123 からの交換バイアスによって、その磁化が一方向に強固に固定される。反強磁性層 123 が固定強磁性層 120 に与える交換相互作用は、固定強磁性層 120 の自発磁化を強固に固定する。反強磁性層 123 は、一般に、 IrMn や PtMn のような Mn を含む反強磁性体 (Mn 系合金) で形成される。また、自由強磁性層 121 は、しばしば、高いスピン分極率を有する強磁性体で形成されたハード強磁性層 121b と、ソフトな強磁性体で形成されたソフト強磁性層 121a とで形成される。自由強磁性層 121 のこのような構造は、磁気トンネル接合の磁気抵抗変化率 (MR 比) を大きくしながら、自由強磁性層の自発磁化の反転を容易にすることを可能にする。ハード強磁性層 121b は、一般に、 Co 、 CoFe 等の Co を含む強磁性体

で形成され、ソフト強磁性層 1 2 1 a は、一般に、磁
化が小さく軟磁性を示す N i F e 等の N i を含む強磁
性体（N i 合金）で形成される。非磁性層としてのト
ンネル絶縁層 1 2 2 は、トンネル電流が流れる程度に
5 非常に薄い絶縁膜として形成される。トンネル絶縁層
1 2 2 は、一般に、 $A l O_x$ のような絶縁体で形成され
る。下地層 1 2 4 及び表面層 1 2 5 は、磁気抵抗素子
の電極として機能する。

T M R 素子では膜面直方向に電流を流す。外部磁界
10 によって自由強磁性層の磁化方向が磁場方向へ回転し、
固定強磁性層との自由強磁性層の磁化相対角に依存し
て磁気抵抗素子の抵抗が変化する。

T M R 素子を M R A M 素子として用いる際の課題の
一つは、熱的な安定性である。M R A M の製造には、
15 半導体回路の形成工程が用いられる必要がある。例え
ば、配線や絶縁膜を形成する工程や、トランジスタの
性能改善するための水素雰囲気中での熱処理工程のよ
うな工程では、T M R 素子に 4 0 0 °C に近い温度が加
わることが想定される。従来の T M R 素子は、その耐
20 熱温度が 3 0 0 °C と低い。そのため、T M R 素子を含
む M R A M に対してこれらの工程がそのまま適用され
ると、素子特性が劣化することになる。劣化の原因と
して、磁気抵抗素子に高い温度が加えられたときの、
磁気抵抗素子を形成する層の間での相互拡散が挙げら
25 れる。

このように、従来の T M R 素子を M R A M 素子として用いる際は、常にその製造工程における熱処理温度を考慮しなければならない、使用できるデバイス構造や製造工程が制限されていた。このため、M R A M の高性能化や信頼性の向上、製造コストの低減の上で T M R 素子の熱処理耐性の改善が求められており、400℃付近までの耐熱性が望まれている。

例えば、特開 2000-20922 号公報（第 1 従来例）では、自由層を形成するハード強磁性層とソフト強磁性層との間の相互拡散が指摘されている。ここで問題とされているのは、ソフト強磁性層に含まれる N i のハード強磁性層への拡散である。N i のハード強磁性層への拡散は、磁気抵抗素子の特性を劣化させる。第 1 従来例では、ハード強磁性層とソフト強磁性層との間に、相互拡散を防止する非磁性元素の酸化膜又は窒化膜が設けられている。

ただし、このような酸化物等でハード強磁性層とソフト磁性層を分断すると、それらの間に存在する直接交換相互作用が失われるので、その磁氣的結合が極端に弱くなる場合がある。どんなに拡散防止層を薄くしようとも自由強磁性層の保磁力が大きくなり、全体の磁化回転の急峻性が失われてしまう恐れがある。

Z o n g z h i Z h a n g らは、A p p l i e d
P h y s i c s L e t t e r s , (V o l . 7 8 ,
M a y , 7 , 2 0 0 1 , p p . 2 9 1 1 - 2 9 1 3)

(第2従来例)において、固定強磁性層とトンネル絶縁層との間に FeO_x 、 CoFeO_x などの強磁性元素の酸化物層を形成することにより、高温熱処理後も高いMR比を示すTMR素子を報告している。ところが、
5 この方法では強磁性元素の酸化物層がMR比を低下させること、接合抵抗を増大させてしまうなどの問題がある。この原因は強磁性元素の酸化物、たとえば CoO_x は反強磁性絶縁体であり、スピンの依存しないリーク電流やトンネル電子のスピン散乱を引き起こす特性
10 の悪いトンネル障壁として機能してしまうためである。さらに、これら Co 、 Fe 、 Ni の酸化物である CoO_x 、 FeO_x 、 NiO_x は、酸化物生成自由エネルギーが高く不安定であり、 $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ で分解してしまう。このため、 400°C 付近までの耐熱性を得
15 ることが難しい。

また、特開2001-237471号公報(第3従来例)では、スピバルブGMR素子における固定強磁性層及び自由強磁性層に酸化物磁性層が挿入され、固定強磁性層の交換結合の熱安定性と及び磁性層の高抵抗
20 抗化によるMR比の向上が図られている。酸化物磁性層として鉄酸化物を主成分とする Fe_3O_4 や CoFe_2O_4 、さらに、これらに Si 、 Al 、 B 、 N 、 Y 、 La などが添加された酸化物磁性層が用いられている。このような面内方向に電流を流すスピバルブGMR
25 素子においては、これら固定強磁性層が高抵抗となる

ことでスピバルブ素子の非磁性層以外への電流分
流を防止し、MR比を高くできるという利点がある。
しかし、各層に垂直な方向へ電流を流し、且つ、トン
ネル絶縁層を流れるトンネル電流の磁気抵抗効果が重
要なTMR素子では、このようなMR比増大効果は見込
5 めない。逆に、このような酸化物磁性層は、TMR素
子の場合においては、トンネル磁気抵抗に寄与しない
付加抵抗として機能するため、全素子抵抗が増大し、
S/N比が減少することになる。

10 特開2002-158381号公報（第4従来例）
では、Mnを含む反強磁性体からMnが固定強磁性層
に拡散する問題が指摘されている。第4従来例では、固
定強磁性層を、2つの強磁性層と、該強磁性層の間に
介設された絶縁層又はアモルファス磁性層（拡散防止
15 層）とで形成することにより、Mnの固定強磁性層へ
の拡散が防止されている。

しかしながら、このような拡散防止層では金属強磁
性層が拡散防止層により分断されてしまうので以下に
述べるような問題が生じる恐れがある。この拡散防止
20 層として酸化物からなる絶縁層が用いられるとき、拡
散防止層の抵抗は、トンネル磁気抵抗に対して直列に
加わるので付加抵抗として働く。その場合TMR素子
の出力のS/N比が低下する。さらに拡散防止層とし
て非磁性元素の酸化物の絶縁層が用いられると、いく
25 ら拡散防止層を薄くしても分断された二つの強磁性層

に働く磁氣的結合は極端に弱くなり、固定強磁性層の磁化が一方向へ固定されなくなる。拡散防止層が強磁性元素の酸化物を含む絶縁層の場合であっても、スピネル構造である $(\text{CoFe}_2)\text{O}_4$ (コフェライト) や Fe_3O_4 (マグネタイト)、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (マグヘマタイト) が含まれる $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1/3$) のみが強磁性を示し、それ以外の強磁性元素の酸化物は反強磁性体か常磁性体である。また、拡散防止層がスピネル酸化物強磁性体であっても、上記のように高温においては酸素が抜けやすいという熱的不安定性の問題がある。

また、アモルファス磁性層は、非平衡な状態であり、一般に、熱が与えらえるとより安定な状態 (周辺の膜の材料も含めた結晶化など) へ変化する傾向にあり、その傾向は材料に大きく依存する。そのため、アモルファスであることで拡散防止に効果があるとは必ずしもいえない。

以上のように、第1から第4の従来例におけるような、非磁性元素の酸化物層や強磁性元素の酸化物層が挿入された磁気抵抗素子では、MR特性の劣化や、熱安定性の低さ、酸化物層を挿入したことによる付加抵抗の増大、それに伴うS/N比の低下、酸化物層により分断された2つの強磁性層の間の強磁性結合の著しい低下の問題がある。従って、これらの問題の解決と拡散物の拡散防止を同時に達成することが必要であった。

4 0 0 ℃ 付近の熱処理による T M R 素子の熱劣化のメカニズムを調べた結果、本発明者らは、高温で自由強磁性層中の N i がトンネル絶縁層（トンネルバリア）へ拡散すること、及び、反強磁性層中の M n がトンネル絶縁層へ拡散することが、特に熱劣化の原因となることを見出した。N i 及び M n は、比較的低い温度で拡散するので、N i 及び M n の拡散によるトンネル絶縁層の劣化問題は重大である。

T M R 素子の特性を損なわず、且つ、より安定して、高温で自由強磁性層の N i がトンネル絶縁層（トンネルバリア）へ拡散することを防止する技術が求められている。反強磁性層を構成する M n がトンネル絶縁層へ拡散することを防止する技術が望まれている。

上記説明と関連して、薄膜磁気ヘッドが、特開昭 6 2 - 1 3 2 2 1 1 号公報に開示されている。この従来例の磁気抵抗効果型の薄膜磁気ヘッドでは、印加される信号磁界の変化が一軸磁気異方性を有する強磁性薄膜の電気抵抗の変化として検出される。薄膜磁気ヘッドは、S i O₂ 膜間に形成された強磁性薄膜を有する。

また、複合バイアス磁気抵抗効果ヘッドが特開平 3 - 2 6 8 2 1 6 号公報に開示されている。この従来例では、複合バイアス磁気抵抗効果ヘッドは、基板上に形成された磁気抵抗効果膜であるパーマロイ薄膜、シャントバイアス用 N b 薄膜、軟磁性体バイアス膜からなる 3 層膜を有している。パーマロイ薄膜の磁歪が +

2×10^{-6} から -2×10^{-6} である。

また、磁気抵抗素子が特開 2002-190631 号公報に開示されている。この従来例では、磁気抵抗素子は、中間層と、中間層を挟持する一对の磁性層とを
5 含んでいる。磁性層の一方が、他方の磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しにくい固定磁性層であり、固定磁性層が、少なくとも 1 層の非磁性体層と、非磁性体層を挟持する磁性体層とからなる多層膜であり、磁性体層が、非磁性体層を介して互いに静磁結合または
10 反強磁性結合している。中間層側より m (m は 1 以上の整数) 番目に配置された磁性体層を磁性体層 m とし、磁性体層 m の平均飽和磁化および平均膜厚をそれぞれ M_m 、 d_m とし、 m が奇数である磁性体層における $M_m \times d_m$ の総和を M_{do} 、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和を M_{de} とすると、 $0.5 < M_{de} / M_{do} < 1$
15 が成立する。

発明の開示

従って、本発明の目的は、熱的安定性（熱処理耐
20 性）が改善された磁気抵抗デバイス、その製造方法、及び磁気メモリを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、固定強磁性層及び自由強磁性層内の磁氣的結合及び電氣的結合を維持しつつ、各層に含まれる元素、特に、Ni 及び Mn が、トンネル絶縁層へ拡散することを防止することが可能な磁気
25

抵抗デバイス、その製造方法、及び磁気メモリを提供することにある。

本発明の更に他の目的は、高性能化や信頼性の向上、製造コストの低減が可能な磁気抵抗デバイス、その製造方法、及び磁気メモリを提供することにある。

本発明の第1の観点では、磁気抵抗デバイスは、反強磁性層と、固定強磁性層と、トンネル絶縁層と、自由強磁性層とを具備する。固定強磁性層は、反強磁性層に接合され、固定自発磁化を有する。トンネル絶縁層は、固定強磁性層に接合され、非磁性である。自由強磁性層は、トンネル絶縁層に接合され、反転可能な自由自発磁化を有している。固定強磁性層は、反強磁性層を構成する材料の少なくとも一種がトンネル絶縁層へ拡散することを防止する機能を有する第1複合磁性層を備える。上記の磁気抵抗素子において、反強磁性層は、Mnを含み、第1複合磁性層は、そのMnがトンネル絶縁膜へ拡散することを防止する機能を有する。

上記の磁気抵抗デバイスにおいて、第1複合磁性層は、酸化されていない強磁性材料と、その強磁性材料と比較して酸素に対する結合のしやすさが同等以上である材料の酸化物とを備える。上記の磁気抵抗デバイスにおいて、その強磁性材料はCoを主成分として含む。

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層は全

てアモルファス相で形成されてもよいし、アモルファス相と結晶相とで形成されてもよい。結晶相は複数の結晶質領域を含み、その複数の結晶質領域は、第1複合磁性層の厚み方向に、第1複合磁性層を貫通している。

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層中のアモルファス相の組成式は、 $D_z M_{1-z} O_x$ ($0.6 \leq z \leq 0.9$ 、 $x > 0$) である。ただし、そのDは、Co、Fe及びNiのうちの少なくとも一つである。そのMは、Ta、Zr、Hf、Nb、Ceのうちの少なくとも一つである。

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層は、その強磁性材料で形成された複数の結晶粒を含み、複数の結晶粒の各々は、互いに酸化物により隔てられている。また、複数の結晶粒のうちの一部は、隣り合う他の結晶粒と接触していてもよい。

上記の磁気抵抗素子において、酸化物は、Al、Si、Mg及びTiのうちの少なくとも一の元素の酸化物を含む。

上記の磁気抵抗素子において、第1複合磁性層は、その強磁性材料で形成された複数の結晶粒を含み、複数の結晶粒の各々は、互いに酸化物により隔てられている。また、第1複合磁性層の厚み方向に、第1複合磁性層を貫通している。複数の結晶粒のうちの一部は、隣り合う他の結晶粒と接触していてもよい。酸化物は、

A l 、 S i 、 M g 、 T i 、 T a 、 H f 、 Z r 、 N b 及び C e のうちの少なくとも一の元素の酸化物を含む。

上記の磁気抵抗素子において、酸化物は、厚さが複数の結晶粒の粒径よりも薄いことが好ましく、酸化物
5 は、厚さが 2 n m 以下であることが好ましい。

上記の磁気抵抗素子において、複数の結晶粒は、平均粒径が 1 0 n m 以下であることが好ましく、複数の結晶粒同士は磁氣的に強磁性結合が保たれていることが好ましい。

10 上記の磁気抵抗素子において、固定強磁性層は、第 1 金属強磁性層と、第 2 金属強磁性層とを更に含み、第 1 複合磁性層は、第 1 金属強磁性層と第 2 金属強磁性層との間に介設されている。第 1 複合磁性層の比抵抗は、 $10 \mu \Omega \text{ cm}$ 以上 $3000 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下である
15 ことが好ましい。

上記の磁気抵抗素子において、自由強磁性層は、自由磁性層を構成する材料の少なくとも一種がトンネル絶縁層へ拡散することを防止する機能を有する第 2 複合磁性層を備える。自由強磁性層は、N i を含み、複
20 合磁性層は、その N i がトンネル絶縁膜へ拡散することを防止する機能を有する。

上記の磁気抵抗素子において、自由強磁性層は、金属強磁性層と、ソフト磁性層とを更に備える。ここで、金属強磁性層は、一方の界面がトンネル絶縁層に接合
25 され、他方の界面が複合磁性層に接合されている。ソ

フト磁性層は、Niを含み、複合磁性層における金属強磁性層との界面とは反対側の界面に接合されている。

上記の磁気抵抗素子において、固定強磁性層は、非磁性層と、非磁性層を介して磁氣的に反強磁性的に結合された2層の強磁性層とを備えており、自由強磁性層は、非磁性層と、非磁性層を介して磁氣的に反強磁性的に結合した2層の強磁性層とを備える。

上記課題を解決するために、本発明の磁気抵抗素子の製造方法では、基板の上面側に、Mnを含む反強磁性層が形成され、反強磁性層の上に、固定自発磁化を有する固定強磁性層が形成される。ここで、固定強磁性層は、Mnがトンネル絶縁層へ拡散することを防止する機能を有する第1複合磁性層を備えている。固定強磁性層の上に、絶縁性で非磁性のトンネル絶縁層が形成され、トンネル絶縁層の上に、反転可能な自由自発磁化を有する自由強磁性層が形成される。第1複合磁性層は、酸化されていない強磁性材料を主成分とし、その強磁性材料と比較して酸素に対する結合のしやすさが同等以上である材料の酸化物を副成分として形成される。

上記の磁気抵抗素子の製造方法の固定強磁性層の形成において、Co、Ni及びFeのうちの少なくとも1つの強磁性材料と、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb及びCeのうちの少なくとも一つの非磁性材料とを含むターゲットを用い、不活性ガスと

酸素ガスの混合雰囲気中で反応性スパッタ法により第1複合磁性層が形成される。このとき、反応性スパッタ法において、不活性ガス流量に対する酸素流量の比は0.2以下であることが好ましい。

5 磁気抵抗デバイスとしてのTMRデバイスの耐熱性を向上するためには、MnやNiなどの拡散しやすい材料を含む層とトンネル絶縁層との間に拡散防止層を設け、拡散防止層とトンネル絶縁層との間にはこれらの材料を含まない構造が有効である。本発明では、拡散防止層に含まれる酸化物層は、これらの拡散防止に有効である。その酸化物層は、非酸化物に比べて熱安定性が高く、高密度であり、格子欠陥の生成エネルギーが大きい。故に、磁性原子の酸化物層に対する拡散係数は小さい。加えてMnは酸素と結合し易い性質があり、酸化物層が存在するとその層でMnが酸素と安定に結合し、捕獲される性質を持つので、Mn拡散防止には特に効果的である。

20 拡散防止層としての複合磁性層中の強磁性材料は、その殆どが金属状態であり、この金属強磁性材料によって複合磁性層と接合される上下の層との大きな磁氣的結合を保ち、且つ導電性も保つことができる。こうして、複合磁性層中に含まれる非磁性酸化物（酸化物層）によってMnが捕獲され、Mnの拡散が防止される。ここで、非磁性酸化物を構成する材料は強磁性材料にくらべて酸素と結合し易いことが好ましい。これ

は、酸素が強磁性材料と結合して強磁性材料が酸化されることを防備するためである。また、その非磁性酸化物は400℃付近でも安定であることが好ましい。400℃でもMn捕獲の効果を得るためである。その
5 ような材料として、強磁性材料のCo、Fe、Niよりも酸素と結合し易く、400℃付近でもその酸化物が安定な非磁性材料であるTa、Hf、Zr、Nb、Ce、Al、Si、Mg、Tiを用いることが好ましい。これらの非磁性材料は、強磁性材料に比べて酸化
10 物生成エネルギーが低く、酸素と結合しやすいからである。

なお、本発明の磁気抵抗素子の構造や作製方法は磁気抵抗素子としてのTMR素子に限ったことではなく、トンネル絶縁層を非磁性導電層に変えてスピバルブ
15 GMR素子にした場合においても、同様に非磁性導電層へのMn及びNi拡散防止効果が生じて、スピバルブGMR素子の耐熱性が向上する。

図面の簡単な説明

20 図1は、従来の磁気抵抗素子に関わる構成を示す断面図であり、

図2は、本発明の第1実施例による磁気抵抗デバイスの構成を示す図であり、

図3は、本発明の第2実施例による磁気抵抗デバイス
25 の構成を示す図であり、

図 4 は、複合磁性層の第 1 例の断面を示す図であり、
図 5 は、複合磁性層の第 2 例の断面を示す図であり、
図 6 は、複合磁性層の第 3 例の断面を示す図であり、
図 7 は、薄膜の抵抗率を示すグラフであり、

5 図 8 は、図 7 で示された薄膜の飽和磁化を示すグラフであり、

図 9 は、XPS による薄膜の C 1 s スペクトルを示すデータであり、

図 10 は、熱処理温度と M_n の拡散量との関係を示すグラフであり、

図 11 は、反強磁性層 / 固定強磁性層 - 交換結合膜の磁化曲線を示すグラフであり、

図 12 は、本発明の第 3 実施例による磁気抵抗デバイスの構成を示す図であり、

15 図 13 は、本発明の第 4 実施例による磁気抵抗デバイスの構成を示す図であり、

図 14 は、本発明の第 5 実施例による磁気抵抗デバイスの構成を示す図であり、

図 15 は、磁気抵抗デバイスにおける熱処理温度と MR 比との関係を示すグラフであり、

図 16 は、磁気抵抗デバイスにおける熱処理後の磁気抵抗曲線を示すグラフであり、

図 17 は、磁気抵抗デバイスにおける MR 比及び交換結合磁場の関係を示す表であり、

25 図 18 は、各サンプルの磁化曲線を示すグラフであ

る。

発明を実施するための裁量の形態

以下、本発明の磁気抵抗デバイスについて、添付図
5 面を参照して説明する。

まず、本発明の第1実施例による磁気抵抗デバイスの構成について説明する。図2は、本発明の第1実施例による磁気抵抗デバイスの構成を示す断面図である。図2を参照して、第1実施例の磁気抵抗デバイスは、
10 磁気抵抗素子23を含んでいる。下地層24は、基板1上に配線として形成され、磁気抵抗素子23は下地層24の上に形成され、表面層25は磁気抵抗素子23の上に形成されている。第1実施例の磁気抵抗デバイスは、クロスポイントセル型のMRAMのメモリセル
15 ルに適用可能である。

下地層24は、基板1上に順番に形成された下部電極シード層2、下部電極層3及びバッファ層4を備え、磁気抵抗素子23を下部電極層3に電氣的に接続している。下部電極シード層2は、下部電極層3及びバッ
20 ファ層4の配向を制御する。下部電極シード層2は、典型的にはTa、Crで形成される。下部電極層3は、磁気抵抗素子23に対する配線層である。下部電極層3は、典型的には、Al₉₀Cu₁₀で形成されている。バッファ層4は、その上に設けられる反強磁性層5の
25 配向を制御し、反強磁性層5の反強磁性相を安定化する。

るために設けられている。バッファ層 4 は、典型的には、NiFe、CoFe で形成される。

表面層 25 は、磁気抵抗素子 23 の上に順番に形成された電極コンタクト層 11 及び上部電極層 12 を備え、
5 磁気抵抗素子 23 を上部電極層 12 に電氣的に接続する。電極コンタクト層 11 は、上部電極層 12 と磁気抵抗素子 23 とを電氣的に接続する。電極コンタクト層 11 は、典型的には、TiN、Ta、Ru、W、Zr、及び Mo で形成される。上部電極層 12 は、磁気抵抗
10 素子 23 に対する配線層である。上部電極層 12 は、典型的には、Al₉₀Cu₁₀ で形成されている。

MRAM のメモリセルとして機能する磁気抵抗素子 23 は、下地層 24 上に順に設けられた反強磁性層 5、固定強磁性層 20、トンネル絶縁層 9、自由強磁性層
15 21 を備えている。磁気抵抗素子 23 の固定強磁性層 20、トンネル絶縁層 9、及び自由強磁性層 21 は、磁気トンネル接合を構成する。

反強磁性層 5 は、下地層 24 上に設けられ、Mn を含む反強磁性体 (Mn 系合金)、典型的には、PtMn
20 n 及び IrMn で形成される。反強磁性層 5 は、その直上に接合される固定強磁性層 20 に交換相互作用を及ぼし、固定強磁性層 20 の自発磁化を固定する。

固定強磁性層 20 は、反強磁性層 5 上に設けられ、固定自発磁化を有している。具体的には、固定強磁性
25 層 20 は、反強磁性層 5 上順番に形成された複合磁性

層 6 及び金属強磁性層 7 を備えている。金属強磁性層 7 は、スピン分極率の高い金属強磁性合金、典型的には CoFe で形成される。 CoFe 合金は、磁氣的に比較的ハードな（すなわち、保磁力が大きい）強磁性体である。後述されるように、固定強磁性層 20 の自発磁化は、反強磁性層 5 からの交換相互作用によって固定される。複合磁性層 6 は、反強磁性層 5 を形成する材料の少なくとも一種（例示： Mn ）がトンネル絶縁層 9 へ拡散することを防止する機能を有する。複合磁性層 6 は、酸化されていない強磁性材料と、強磁性材料と比較して酸素に対する結合のしやすさが同等以上である材料の酸化物とで形成されている。詳細は、後述する。

トンネル絶縁層 9 は、固定強磁性層 20 上に設けられ、トンネル電流が流れる程度に薄い非磁性の絶縁体で形成される。トンネル絶縁層 9 は、典型的には、 AlO_x 、 AlN_x 、 MgO_x で形成され、その厚さは、磁気抵抗素子 23 に求められる抵抗に応じて設定され、典型的には $1.2 \sim 2 \text{ nm}$ である。トンネル絶縁層 9 の厚さ方向の抵抗値は、トンネル磁気抵抗効果（ TMR 効果）により、固定強磁性層 20 の自発磁化と自由強磁性層 21 の自発磁化とが、平行であるか、反平行によって異なる。トンネル絶縁層 9 の厚さ方向の抵抗値に基づいて磁気抵抗素子 23 に記憶されているデータを判別することが可能である。

自由強磁性層 21 は、トンネル絶縁層 9 上に設けられ、その自発磁化の向きが反転可能であり、且つ、自発磁化の向きが、固定強磁性層 20 の自発磁化と平行 (parallel)、又は反平行 (antiparallel) のいずれかを取るよう形成されている。

磁気抵抗素子 23 は、1 ビットのデータを自由強磁性層 21 の自発磁化の向きとして記憶する。自由強磁性層 21 は、金属強磁性層 8 及びソフト磁性層 10 を備える。金属強磁性層 8 は、スピン分極率の高い金属強磁性合金、典型的には、Co、CoFe 等の Co を含む強磁性体で形成される。CoFe 合金は、磁氣的に比較的ハードな強磁性体である。ソフト磁性層 10 は、Ni を含む強磁性体、典型的には、磁化が小さく軟磁性を示す NiFe 等の Ni を含む強磁性体 (Ni 合金) で形成される。一般に、Ni を含む強磁性体は、磁氣的に比較的ソフトである (すなわち、保磁力が小さい)。このような自由強磁性層 21 の構造は、磁気トンネル接合の磁気抵抗変化率 (MR 比) を大きくしながら、自由強磁性層の自発磁化の反転を容易にすることを可能にする。

次に、複合磁性層 6 について、更に説明する。既に述べられているように、反強磁性層 5 に含まれる Mn がトンネル絶縁層 9 に拡散することは、磁気トンネル接合の MR 比を劣化する点で好ましくない。反強磁性層 5 に含まれる Mn のトンネル絶縁層 9 への拡散を

防止するためには、図 2 に示されるように、固定強磁性層 20 は、複合磁性層 6 と金属強磁性層 7 とで形成されていることが好適である。

複合磁性層 6 は、反強磁性層 5 の上に形成され、後述されるように、反強磁性層 5 の Mn がトンネル絶縁層 9 に拡散することを防止する。金属強磁性層 7 は、複合磁性層 6 の上に設けられる。このとき、金属強磁性層 7 は、スピン分極率が高く、熱的に安定で拡散しづらい Co を主成分とする金属強磁性合金で形成されることが望ましい。Co を主成分とする金属強磁性合金で金属強磁性層 7 が形成されて、金属強磁性層 7 は、磁氣的にハードになる。また、Ni が無い（又は少ない）ので、拡散の恐れが無い。ただし、「Co を主成分とする」とは、金属強磁性合金を形成する元素の中で、最も原子パーセントが高いものが Co であることを意味している。

この構造の利点として、固定強磁性層 20 の膜厚を薄くし、且つ磁気抵抗素子を構成する層の数を少なくすることができる。また、トンネル絶縁層 9（トンネルバリア層）の界面に金属強磁性層 7 を用いることによって高 MR 比が得られる。

図 3 は、本発明の第 2 実施例による磁気抵抗デバイスの構成を示す断面図である。ここでは、固定強磁性層 20 は、金属強磁性層 7 の内部に複合磁性層 6 が挿入された構成を有する。すなわち、固定強磁性層 20

は、金属強磁性層 7 a と金属強磁性層 7 b との間に、複合磁性層 6 が挿入された三層構造を有する。この場合も、上述と同様の効果を得ることが出来る。

複合磁性層 6 は、金属的な導電性を示し、その比抵抗が、複合磁性層 6 の厚みを相当程度に厚くしてもトンネル磁気抵抗に比べて全く無視できる程度であることが好ましい。そのような値として、その比抵抗は、 $10 \mu\Omega \text{ cm}$ 以上 $3000 \mu\Omega \text{ cm}$ 以下の範囲とすることが好ましい。

複合磁性層 6 は、酸化されていない金属強磁性体を主成分として有し、該金属強磁性体よりも酸素と結合しやすく、且つ、非磁性の元素の酸化物が副成分として混合された複合体薄膜である。このような複合磁性層 6 は、金属的な導電性と強磁性とを保持しつつ、Mn の拡散を防止することができる。複合磁性層 6 を構成する金属強磁性体としては、典型的には CoFe が例示され、酸化物としては、 TaO_x 、 HfO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x 、 CeO_x 、 AlO_x 、 MgO_x 、 SiO_x 及び TiO_x が例示される。これらの非磁性元素は、強磁性元素 Fe 、 Co 、 Ni と比べて、酸化物生成自由エネルギーが低く、酸化されやすい。複合磁性層 6 に使用される強磁性材料としては、 Co 又は Co を主成分とする金属強磁性合金が使用されることが望ましい。 Co 又は Co を主成分とする金属強磁性合金は、スピン分極率が高く、酸化されにくく、且つ、熱的に

安定で拡散しづらい。

複合磁性層 6 は、主成分として酸化されていない金属強磁性体を有することは、複合磁性層 6 が導電性と強磁性とを発現する上で重要である。複合磁性層 6 が金属的な導電性を有するので、読み出し動作の S N 比が向上する。複合磁性層 6 が強磁性を有することは、反強磁性層 5 の交換相互作用が金属強磁性層 7 にまで及ぶことを可能とし、複合磁性層 6 と金属強磁性層 7 との両方を固定強磁性層 20 として機能させる役割を果たす。複合磁性層 6 を構成する金属強磁性体の酸化を防止するために、複合磁性層 6 を形成する酸化物としては、金属強磁性体よりも酸化されやすい非磁性元素の酸化物が使用される。

複合磁性層 6 は、構成材料やその作製方法（例示：非磁性元素と金属強磁性元素の組成比、酸化物を構成する非磁性元素の原子半径など）に応じて、図 4 ～ 図 6 のいずれかの構造をとる。

図 4 は、複合磁性層 6 の第 1 例の断面を示す図である。金属強磁性体に比べてその原子半径が大きい材料の酸化物が金属強磁性体に高濃度に混入された場合、複合磁性層 6 は、全てアモルファス相で構成された構造、又は、アモルファス相と柱状結晶質相（結晶質領域）とで構成された構造を持つことができる。図 4 は、アモルファス相 32 と柱状結晶質相 33 とを含む構造である。複合磁性層 6 がこのような構造をとるのは、

原子半径が大きい非磁性元素により、金属強磁性体の結晶化が阻害されることによると考えられる。

柱状結晶質相 33 は、アモルファス相 32 またはアモルファス膜中に存在する複数の柱状の結晶質の領域である。柱状結晶質相 33 は、複合磁性層 6 の厚み方向に複合磁性層 6 を貫通している。個々の柱状結晶質相 33 は、互いにアモルファス相 32 により隔てられている。アモルファス相 32 の内部では、強磁性金属クラスターが大部分を占め、所々非磁性酸化物のクラスターがランダムに混合された状態である。複合磁性層 6 中にランダムに存在する非磁性酸化物のクラスターによって Mn が捕獲され、複合磁性層 6 中の大部分を占める強磁性金属によって磁氣的結合と導電性が確保される。

複合磁性層 6 中のアモルファス相 32 の組成は、 $D_z M_{1-z} O_x$ という組成式を持つ。ただし、D は、Co、Fe 及び Ni の少なくとも一つである。また、M は、Ta、Hf、Zr、Nb 及び Ce の少なくとも一つである。そして、Z は、 $0.6 \leq Z \leq 0.9$ の組成比より構成される ($x > 0$)。また、柱状結晶質相 33 の領域には強磁性金属が偏析しており、この領域は上下層との磁氣的結合や電氣的結合の向上に寄与する。例えば、複合磁性層 6 を構成する金属強磁性体として CoFe が使用されるときには、複合磁性層 6 は、複合磁性層 6 に含まれる酸化物として TaO_x 、 HfO_x 、

ZrO_x 、 NbO_x 及び CeO_x が使用される場合に図 4 に示されているような構造をとる。

図 5 は、複合磁性層 6 の第 2 例の断面を示す図である。金属強磁性体を構成する元素の原子半径よりも酸化物を構成する非磁性元素の原子半径の方が小さい場合、金属強磁性体の粒状結晶である複数の強磁性金属結晶粒 35 と、強磁性金属結晶粒 35 の粒界に酸化物が析出して形成された非磁性酸化物 34 とを有する構造となる。このような構造を有する材料は、グラニュー
5 ラー合金と呼ばれることがある。ただし、複数の強磁性金属結晶粒 35 のうちの一部の結晶粒は、完全に孤立しておらず、隣接する他の結晶粒のうちの一つ以上の結晶粒と直接接触しているか、又は、非磁性酸化物 34 に存在するピンホールなどを介して隣接する強磁
10 性金属結晶粒 35 に接触している。このような構造では、強磁性金属結晶粒 35 同士は磁氣的に結合しているため、複合磁性層 6 はソフト強磁性を示し、且つ、金属的な導電性を示す。この構造では、強磁性材料が Co 、 Fe 及び Ni の少なくとも一つである場合、非
15 磁性材料は、 Al 、 Si 、 Mg 及び Ti が例示される。例えば、複合磁性層 6 を構成する金属強磁性体として $CoFe$ が使用されるときには、複合磁性層 6 は、酸化物として AlO_x 、 SiO_x 、 MgO_x 、及び TiO_x が使用される場合に図 5 に示されているような構造を
20 とる。

図 6 は、複合磁性層 6 の第 3 例の断面を示す図である。この複合磁性層 6 は、金属強磁性体の粒状結晶である複数の柱状の強磁性金属結晶粒 3 5 a と、強磁性金属結晶粒 3 5 a の粒界に酸化物が析出して形成され
5 非晶質の非磁性酸化物 3 4 a とを有する構造となる。ただし、複数の強磁性金属結晶粒 3 5 a は、複合磁性層 6 の厚み方向に、複合磁性層 6 を貫通している。すなわち、複合磁性層 6 の膜面に垂直な方向について、複数の強磁性金属結晶粒 3 5 a は、いずれも非磁性酸
10 化物 3 4 a によって分断されていない。

このような構造は、非磁性材料が強磁性材料に低濃度で混合された場合、また第 2 例の複合磁性層 6 においては、その層の厚みを複合磁性層 6 の強磁性金属結晶粒 3 5 の大きさに対応する厚さより薄くした場合に
15 得られる。非磁性酸化物 3 4 a は、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb 及び Ce のうちから選ばれた元素の酸化物である。この場合、非磁性酸化物 3 4 a は、強磁性金属結晶粒 3 5 a の結晶粒界に偏析する。強磁性金属結晶粒 3 5 a は、複合磁性層 6 の膜面
20 に垂直な方向には分断されていない。しかし、Mn 拡散は、結晶粒界（非磁性酸化物 3 4 a）を経路とする拡散の寄与が大きいので、複合磁性層 6 の Mn 拡散防止効果は十分生じる。ただし、複数の強磁性金属結晶粒 3 5 a のうちの一部の結晶粒は、完全に孤立してお
25 らず、隣接する他の結晶粒のうちの一つ以上の結晶粒

と直接接触しているか、又は、非磁性酸化物 3 4 a に存在するピンホールなどを介して隣接する強磁性金属結晶粒 3 5 a に接触している。

複合磁性層の第 2 及び第 3 例に共通して、その非磁性酸化物 3 4 又は 3 4 a の厚さは、強磁性金属結晶粒 3 5 又は 3 5 a 同士の電氣的及び磁氣的結合を保つため、強磁性金属結晶粒 3 5 又は 3 5 a の粒径よりも薄いことが望ましく、2 nm 以下とすることがより好ましい。この場合、複数の強磁性金属結晶粒 3 5 または 3 5 a の平均粒径は 10 nm 以下が好ましい。また、強磁性金属結晶粒 3 5 又は 3 5 a が磁氣的及び電氣的に完全に孤立してしまわないように粒径が 3 nm 以上であることが好ましい。これら非磁性酸化物 3 4 又は 3 4 a の厚さや強磁性金属結晶粒 3 5 又は 3 5 a の大きさは、複合磁性層 6 に用いられる強磁性材料に混合される非磁性材料の比や、複合磁性層 6 の成膜条件（成膜時にドーピングする酸素のようなガスの流量）によって制御することができる。本発明の複合磁性層中の複数の結晶粒同士は磁氣的に強磁性結合が保たれている。

図 4 ～ 図 6 のいずれの構造をとる場合にも、複合磁性層 6 は、その内部に含まれる非磁性酸化物の緻密性によって拡散を防止する構造を有している。更に、酸化物を含んで構成される複合磁性層 6 は、酸素に対して結合しやすい Mn をトラップする作用を有している。

すなわち、酸化物を含んで構成されている複合磁性層 6 に Mn が拡散すると、拡散した Mn は、酸素と結合して安定化されて複合磁性層 6 に固定される。更に、複合磁性層 6 は、通常の金属強磁性層が有するような結晶粒界をほとんど持たないか、又、その結晶粒界が酸化物によって占められており、高速拡散経路が低減されているため、拡散防止性が高い。これらの作用により、複合磁性層 6 は、固定強磁性層 20 内での磁氣的及び電氣的な結合を分断することなく、Mn のトンネル絶縁層 9 への拡散を有効に防止できる性質を有する。このような特性は、従来の酸化物拡散防止層によっては得られない。

図 12 は、本発明の第 3 実施例による磁気抵抗デバイスの構成を示す図である。図 12 を参照して、第 3 実施例による磁気抵抗デバイスは、複合磁性層 6 が無く、金属強磁性層 8 とトンネル絶縁層 9 との間に複合磁性層 15 が自由強磁性層 21a の一部として設けた点で、図 2 と異なる。その他は、図 2 で示される第 1 実施例による磁気抵抗デバイスと同様である。第 3 実施例による磁気抵抗デバイスでは、自由強磁性層 21 中に複合磁性層 6 と同じ構造の複合磁性層 15 を挿入することにより自由強磁性層 21 で使用される Ni の拡散が防止されることができる。

この場合の複合磁性層 15 も複合磁性層 6 と同じ構成である。複合磁性膜 6 同様、複合磁性層 15 の拡散

防止性能により、Niの拡散が防止される。すなわち、
図12に示されている構造は、MR比を高くしながら、
Niのトンネル絶縁層9への拡散を防止できる点で好
適である。

5 このように本発明の磁気抵抗素子23では、固定強
磁性層20及び自由強磁性層21に、それぞれ複合磁
磁性層6及び複合磁性層15が拡散防止層として挿入さ
れている。そのため、挿入された複合磁性層6及び複
合磁性層15による飽和磁化の増大の問題が生じる場
10 合が考えられる。これを解決するには、それぞれ図1
3及び図14に示される構成を導入すれば良い。

図13は、本発明の第4実施例による磁気抵抗デバ
イスの構成を示す図である。固定強磁性層20につい
ては、図13に示されるように複合磁性層6を含む固
15 定磁性層20中に、非磁性層14を介して磁氣的に反
強磁性的に結合した金属強磁性層7を設けられる。図
14は、本発明の第5実施例による磁気抵抗デバイス
の構成を示す図である。図14に示されるように複合
磁性層15を含む自由強磁性層中に、非磁性層13を
20 介して磁氣的に反強磁性的に結合した金属強磁性層8
を設けられる。

非磁性層14及び13は、複合磁性層6と金属強磁
性層7の組、及び複合磁性層15と金属強磁性層8の
組を、反強磁性的に強く結合させる性質を有する材料、
25 典型的にはCu、Cr、Rh、Ru、RuO_xで形成さ

れる。非磁性層 1 4 の作用により、固定強磁性層 2 0
を、2 つの強磁性層（複合磁性層 6 と金属強磁性層
7）と、該強磁性層の間に挟まれ、該強磁性層を反強
磁性的に結合する非磁性層 1 4 とで構成することによ
5 り、固定強磁性層 2 0 の実効的な磁化が低減される。
また、非磁性層 1 3 の作用により、自由強磁性層 2 1
を、2 つの強磁性層（複合磁性層 1 5 と金属強磁性層
8）と、該強磁性層の間に挟まれ、該強磁性層を反強
磁性的に結合する非磁性層 1 3 とで構成することによ
10 り、自由強磁性層 2 1 の実効的な磁化、ひいては、反
磁場を減少させることができる。反磁場が低減される
ことで、自由強磁性層 2 1 の反転磁場（保磁力）が低
減される。したがって、図 1 4 に示された構造は、M
R 比を高くし、N i のトンネル絶縁層 9 への拡散を防
15 止し、更に、自由強磁性層 2 1 をソフトにすることが
可能である。

図 1 4 に示される構造において、十分にソフトな自
由強磁性層 2 1 が得られる場合には、ソフト強磁性層
1 0 を設けないことも可能である。ソフト強磁性層 1
20 0 を排除することにより、N i を自由強磁性層 2 1 か
ら排除し、N i の拡散による悪影響を根本的に回避す
ることができる。

次に、本発明である磁気抵抗素子の製造方法につい
て説明する。図 2 に示される磁気抵抗デバイスの T M
25 R 素子は、高真空スパッタ装置を用いて成膜される。

ただし、成膜されるべき膜に対応して、スパッタ放電のアルゴン圧は 5 ~ 10 m T o r r の範囲で、ターゲット電圧は 300 ~ 500 V の範囲で最適値に設定される。

5 まず、基板 1 として表面酸化膜付きの S i 単結晶基板が準備される。下部電極シード層 2 として、T a 層が 3 n m の膜厚を有するように基板上に形成される。続いて、下部電極シード層 2 上に、下部電極層 3 として、C u 層が 50 n m の膜厚を有するように形成され
10 る。続いて、下部電極 3 上に、バッファ層 4 として、T a 層が 15 n m の膜厚を有するように、さらに C o ,
 o F e ,₁₀ が 3 n m の膜厚を有するように成膜される。これらの膜は、その上に成膜される反強磁性層 5 の反強磁性相への配向を促進させるような機能を持ち、反
15 強磁性層 5 の膜との組み合わせにより決定される。

 次に、バッファ層 4 上に、反強磁性層 5 として、P t ,₄ M n ,₅ が 30 n m の膜厚を有するように成膜される。他の反強磁性層 5 として熱安定性に優れた N i M n や I r M n 層が用いても良い。続いて、反強磁性
20 層 5 の上に、M n 拡散防止層として複合磁性層 6 が 4 n m の膜厚を有するように成膜される。複合磁性層 6 の作製方法の詳細は後述される。次に、複合磁性層 6 上に、金属強磁性層 7 として C o ,₉ o F e ,₁₀ 層が 5 n m の膜厚を有するように形成される。続いて、金属強
25 磁性層 7 の上にトンネル絶縁層 9 として、A l 層が 2

n m の膜厚を有するように成膜された後に、酸素雰囲気中でプラズマ酸化（高周波プラズマ酸化法）が行われ、 AlO_x 層が形成される。なお、トンネル絶縁層 9 は AlN_x 層や、 MgO_x 層などでもよい。

5 次に、トンネル絶縁層 9 上に、金属強磁性層 8 として、 $Co_{90}Fe_{10}$ が 2.5 nm の膜厚を有するように成膜される。続いて、ソフト磁性層 10 として、 $NiFe$ 層が 7.5 nm の膜厚を有するように形成される。次に、ソフト磁性層 10 上に電極コンタクト層 1
10 1 として Ta 層が 30 nm の膜厚を有するように形成される。その後、試料がチャンバーから取り出され、フォトリソグラフィーとエッチング、層間絶縁膜の成膜が行なわれて接合部パターンや接合部へのコンタクトホールが形成される。その後、試料は、上部電極成
15 膜装置内に搬入され、真空中でコンタクト部表面が Ar エッチングによりクリーニングされた後、Cu 層が 300 nm の膜厚を有するように形成される。その後、チャンバーから取り出され、フォトリソグラフィー及びエッチングにより上部電極 12 のパターンが形成さ
20 れる。

以上の工程を通して、磁気抵抗デバイスとしての TMR 素子が完成する。

複合磁性層 6 は、複合磁性層 15 と同様に、酸素ガスを含むスパッタガスを用いた反応性スパッタによっ
25 て形成可能である。スパッタガスとして、典型的には、

酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスが使用される。
スパッタターゲットとしては、典型的には、金属強磁性体と、該金属強磁性体よりも酸化しやすい非磁性元素との合金で形成されたターゲット（例えば、 $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{85}\text{Ta}_{15}$ 合金ターゲット）が使用される。
この合金ターゲットが酸素ガスを含むスパッタガスを用いてスパッタされると、酸素は、金属強磁性体（ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ ）に優先して非磁性金属（Ta）に結合される。スパッタガスに含まれる酸素の量を適切に調整することにより、金属強磁性体を酸化することなく非磁性金属のみが酸化され、複合磁性層6が形成可能である。

図7は、強磁性体である CoFe と非磁性元素であるTaとで形成された $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{85}\text{Ta}_{15}$ 合金ターゲットが、酸素ガスを含むスパッタガスを用いてスパッタされることにより形成された薄膜の抵抗率（縦軸）を示すグラフである。図8は、形成された薄膜の飽和磁化（縦軸）を示すグラフである。これらのグラフの横軸は、スパッタが行われるチャンバーに導入される酸素ガスの流量（sccm）とアルゴンガスの流量（sccm）との比（以下、「酸素／アルゴン流量比」という）である。形成された薄膜は、組成式： $(\text{CoFe})_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_x$ で示される組成を有する酸化物アモルファス層が大部分を占め、一部に CoFe 柱状結晶粒が形成された構造を有している。すな

わち、図 4 に示す構造である。図 7 及び図 8 に示されているように、酸素／アルゴン流量比が小さいときには、その薄膜は金属的な導電性を示し、且つ、飽和磁化が大きい。酸素／アルゴン流量比が 0.2 を超えると、その薄膜の抵抗率は急激に増大し、飽和磁化は急激に減少する。

これらのグラフは、その薄膜に含まれる Co Fe が金属的な状態で存在するためには、酸素／アルゴン流量比が 0.2 よりも小さいことが必要であることを示している。この推論は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いた分析によっても裏付けられている。

図 9 は、酸素／アルゴン流量比を 0.13 及び 0.54 として作成された薄膜について XPS による分析を行うことにより得られる Co 2p スペクトルを示している。図 9 の Co 2p スペクトルは、酸素／アルゴン流量比が 0.13 である場合には、その薄膜に含まれる Co はその 7 割以上が金属状態であり、酸素／アルゴン流量比が 0.54 である場合には、その薄膜に含まれる Co は、酸化されていることを示している。

以上の現象は次のように説明される。反応性スパッタにおける酸素は、Co₉₀Fe₁₀よりもTaと結合しやすいので、最初にTaが選択的に酸化されていく。酸素／アルゴン流量比をさらに増大させると、酸素／アルゴン流量比 0.2 付近において、Taは完全に酸

化されて Ta_2O_5 になり、 $Co_{90}Fe_{10}$ の酸化が始まる。 $Co_{90}Fe_{10}$ が酸化されることにより得られる $(Co_{90}Fe_{10}) - O_x$ は反強磁性絶縁体なので、磁化が減少していき、抵抗が急激に増大する。このように、複合磁性層 6 において、 $CoFe$ は金属状態
5 なければ導電性や強磁性を失って問題が生じる。このため、反応性スパッタの酸素／アルゴン流量比は 0.2 以下とされる必要がある。また図 7 から分かるように、そのとき複合磁性層の比抵抗は、 $10 \sim 3000$
10 $\mu\Omega\text{cm}$ の範囲となる。逆に、 $3000 \mu\Omega\text{cm}$ 以下の導電率の範囲であれば、磁気抵抗素子として十分な導電性や強磁性が得られる。すなわち、金属強磁性体として $CoFe$ が使用され、且つ、非磁性金属の酸化物として TaO_x 、 HfO_x 、 NbO_x 、 ZrO_x 、 AlO_x 、 MgO_x 、及び SiO_x のいずれかが使用され
15 る場合、酸素／アルゴン流量比が 0.2 よりも小さければ、 $CoFe$ を金属的な状態にして複合磁性膜 6 を形成可能である。

$(Co_{90}Fe_{10})_{85}Ta_{15}$ 合金ターゲットを用
20 い、アルゴン流量を 11.5 sccm 、酸素流量を 1.5 sccm (酸素／アルゴン流量比 = 0.13) の条件により膜が形成される場合、図 2 に示される磁気抵抗デバイスの $CoFeTaO_x$ 複合磁性膜 6 は、アモルファス相が多くを占め、一部柱状の結晶質相が見られ
25 る構造、すなわち図 4 に示される構造を有することが

透過型電子顕微鏡により確認された。このときアモルファス相の組成は $\text{Co}_{38}\text{Fe}_5\text{Ta}_7\text{O}_{50}$ であった。

本発明のような性質を持つ複合磁性層 6 では、アモルファス相中の非磁性材料 Ta と強磁性材料 CoFe との組成比が重要である。例えば、Ta が多すぎると、アモルファス相中で CoFe クラスタ同士が磁氣的または電氣的に孤立する。電氣的に孤立すると、その抵抗が著しく増大する。磁氣的に孤立すると、複合磁性層 6 の上下にある $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層（金属強磁性層 7）及び $\text{Pt}_{49}\text{Mn}_{51}$ 層（反強磁性層 5）との磁氣的結合が弱まり、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層の磁化が固定されなくなる。一方、Ta が少ないと、十分な拡散防止効果が得られない。

上記の観点から、アモルファス相中の適切な CoFe （強磁性材料）に対する Ta（非磁性酸化物材料）の組成比は 10% 以上 40% 以下であることが好ましい。また、上記のようなアモルファス相からなる複合磁性層 6 を得るには、非磁性材料の原子半径が強磁性材料に比べて大きく、且つその酸化物は熱安定性が高ければよい。このような非磁性材料は、Ta の他に Zr、Hf、Nb、Ce がある。強磁性材料と非磁性材料の組成比はスパッタターゲットの組成比や、スパッタパワーやアルゴン圧などの成膜条件によって制御できる。

なお、特開 2002-158381 号公報では、磁

気抵抗素子でも固定層中にアモルファス相を用いることを主張しているが、本発明はアモルファス中の非磁性材料に TaO_x 、 ZrO_x 、 NbO_x 、 HfO_x 、 CeO_x のような熱安定性の高い酸化物を用いる点が異な
5 っている。すなわち、本発明においては、Mn の拡散防止効果に本質的に重要なのはアモルファス構造ではない。それについて、図 10 を用いて説明する。

図 10 は、熱処理温度と Mn の拡散量との関係を示すグラフである。縦軸は反強磁性層 5 からトンネル絶縁膜 9 への Mn の拡散量（光電子分光による）、横軸は試料の熱処理温度である。図 10 は、通常のアモルファス膜（ $Co_{90}Fe_{10}$ ）₈₅ Ta_{15} が固定強磁性層 20 中に用いられた基板 1 ～ トンネル絶縁膜 9 までのサンプル 1（グラフ中に破線で表示される“比較
10 例”）と、本発明の $CoFeTaO_x$ 複合磁性層 6 が固定強磁性層 20 中に設けられた基板 1 ～ トンネル絶縁膜 9 までのサンプル 2（グラフ中に実線で表示される“実験例”）における Mn 拡散量の測定データを示している。ただし、サンプルは以下のような構造を有する。ここで、各サンプルについて、基板／下部電極シ
20 ード層／バッファ層／反強磁性層／通常のアモルファス膜又は複合磁性層／金属強磁性層／トンネル絶縁層の順に記述している（下部電極層を省略）。

（1）サンプル 1（従来例による比較例）

25 基板／ Ta （3 nm）／ $Ni_{81}Fe_{19}$ （3 nm）

／ $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$ (10 nm) ／ $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_8$
5 Ta_{15} (3 nm) ／ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (3 nm) ／ Al
1 (1 nm) - O_x

(2) サンプル 2 (本発明の実験例)

5 基板 ／ Ta (3 nm) ／ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (3 nm)
／ $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$ (10 nm) ／ CoFeTaO_x (3
nm) ／ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (3 nm) ／ Al (1 nm)
- O_x

図 10 に示されるように、本発明の複合磁性層 6
10 (サンプル 2) では、従来の非酸化アモルファス膜
(サンプル 1) に比べて、 Mn 拡散量が常に低く、4
00℃の熱処理において Mn 拡散量が非酸化アモルファ
スにくらべて 60% にまで抑えられている (35
0℃では、50% 以下)。これは固定強磁性層 20 中
15 での Mn の拡散が酸化物によって防止されている効果
である。

複合磁性膜 6 は、上述の反応性スパッタ法の他に、
 CoFeTaO_x の酸化物ターゲットを直接スパッタす
ることによっても作製されることが出来る。その場合
20 に、スパッタ膜の酸素欠損を補うため、スパッタ雰
囲気中に酸素を混ぜてもよい。酸化物ターゲットを直接
スパッタする場合、製造スループットや制御性が向上
するので望ましい。以上説明された複合磁性層 CoFeTaO_x 層は、アモルファス相 32 と柱状結晶質相 3
25 3 から形成される図 4 に示される構造を持つ。

第 2 の複合磁性層 6 は、図 5 に示されるように、強磁性材料で形成された複数の強磁性金属結晶粒 3 5 を含み、結晶粒間は非磁性酸化物 3 4 により隔てられ、複数の強磁性金属結晶粒 3 5 のうち一部の結晶粒は、隣接する他の結晶粒のうちの一つ以上の結晶粒と接触しているような構造を有している。このような構造は、非磁性材料に A l 、 S i 、 M g 、 T i のような、その酸化物が熱的に安定で強磁性材料と非固溶であり、その原子半径が強磁性元素よりも小さい材料の酸化物を用いた場合に作製可能である。この結晶粒間の非磁性酸化物 3 4 は、その厚さは不均一で、局所的に薄い部分やピンホールが存在する。その厚さは 2 n m 以下か、なるべく薄いことが望ましい。このような構造では、強磁性金属結晶粒 3 5 は、孤立した球状粒子にはならず、あるところでは複数の結晶粒が接触している。その結晶粒のサイズや形状は不均一となる。X 線回折または電子線回折により平均結晶粒径を見積もることが可能で、これらの測定を通して、通常の強磁性金属結晶粒（平均粒径 1 5 ～ 3 0 n m ）とは異なり、複合磁性層 6 の強磁性金属結晶粒 3 5 の平均粒径は 1 0 n m 以下であることが判明した。これは、非磁性酸化物 3 4 によって強磁性金属結晶粒 3 5 の粒成長が抑えられているためである。

この第 2 例の複合磁性層 6 は、上述の C o F e T a O_x と同様の方法によって作製されることができる。す

なわち、反応性スパッタで作製される場合、スパッタターゲット中の強磁性材料と非磁性材料の組成比を適切に保ち、酸素流量を、複合磁性層 6 中の非磁性材料が完全に酸化し、強磁性材料の大部分が金属状態であるような状態になるように最適化することで成膜可能である。

また、スパッタターゲット中の強磁性材料に対する非磁性材料比を大きくしていくと、複合磁性層 6 中の強磁性金属結晶粒 3 5 は小さくなって行き、結晶粒間に存在する非磁性酸化物 3 4 の厚さは増大していく。非磁性酸化物 3 4 が厚くなると、隣接する結晶粒同士は、非磁性酸化物 3 4 によって完全に分離され、磁気的にも電気的にも強磁性金属結晶粒 3 5 同士の結合は断ち切られてしまう。このとき複合磁性層は熱ゆらぎによる超常磁性を示すようになり、さらに絶縁性となるため問題である。従って、これらのスパッタターゲットの組成や酸素流量を調整して隣接する強磁性金属結晶粒 3 5 同士の磁気的及び電気的結合が断ち切られないように、スパッタターゲットの組成比は決定される。そのような組成として、強磁性材料に対し非磁性材料が 40 % 以下となる組成比が好ましい。

複合磁性層 6 の第 3 例として、図 6 に示されるように、複合磁性層 6 は、柱状の複数の強磁性金属結晶粒 3 5 a と非磁性酸化物 3 4 a とを含む。複数の強磁性金属結晶粒 3 5 a の間には非磁性酸化物 3 4 a により隔

てられ、結晶粒界は、複合磁性層 6 の膜面に垂直な方向について、非磁性酸化物 3 4 a によって分断されていないような構造である。このような構造は、複合磁性層 6 の厚さが、複合磁性層 6 中の強磁性金属結晶粒 3 5 a の大きさよりも薄い場合や、複合磁性層 6 に混ぜる非磁性材料の割合が低い場合（概ね 1 0 % 以下の組成比）に実現される。非磁性材料は T a 、 H f 、 Z r 、 N b 、 A l 、 S i 、 M g 、 T i の酸化物のどれを用いてもよい。

- 10 これらの複合磁性層 6 では、反強磁性層 5 とトンネル絶縁層 9 との間は非磁性酸化物 3 4 a により完全には分断されていないが、M n が拡散しやすい固定強磁性層 2 0 の結晶粒界が非磁性酸化物 3 4 a によって埋められている。このため、十分な拡散防止効果がある。
- 15 また、この第 3 例の複合磁性層 6 の利点は、M n 拡散防止性を保ちながら固定強磁性層 2 0 の簡素化や薄層化が可能になる点、また下部層から続く結晶成長が維持される点にある。なぜならば、この複合磁性層 6 では、粒界に非磁性酸化物 3 4 が偏析しているので、複
- 20 合磁性層 6 がトンネル絶縁層 9 の界面に直接設置させても、トンネル絶縁層 9 と接する界面の大部分は強磁性金属結晶粒 3 5 a になり、高 M R 比が維持されることができ。高 M R 比を保つために金属強磁性層 7 を複合磁性層 6 / トンネル絶縁層 9 界面に挿入する必要
- 25 はないので、固定強磁性層 2 0 は複合磁性層 6 のみで

形成されてもよい。また複合磁性層 6 中の強磁性金属結晶粒 3 5 a は、非磁性酸化物 3 4 a など分断されていない。このため、結晶配向性を上層へ伝達できる。この特性は、例えば、反強磁性層 5 がトンネル絶縁層 5 9 よりも上方に配置されたスピバルブ構造においては、反強磁性層 5 の下層に設置された複合磁性層 6 が、反強磁性層 5 の結晶配向を促進し、良好な交換バイアス特性を発現させることができるので有効となる。

前述のように作製された CoFeTaO_x の単層膜及び CoFeAlO_x の単層膜 ($(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{78}\text{Al}_{22}$ ターゲットをアルゴンと酸素の混合雰囲気中でスパッタ (酸素/アルゴン流量比 = 0.07)) することにより作成された膜についての評価では、比抵抗はそれぞれ $85 \mu\Omega\text{cm}$ と $810 \mu\Omega\text{cm}$ であり、磁化測定よりそれぞれ保磁力が 25 Oe 及び 5 Oe の角形性のよい強磁性ヒステリシス曲線が得られた。これらの単層膜について X 線回折を行った結果、 CoFeTaO_x は柱状結晶質領域に起因する僅かな回折ピークが見られたのみであったが、 CoFeAlO_x について面心立方格子の回折ピークが見られ、その半値幅からデバイ・シェラー式を用いて求めた平均結晶粒径は約 6 nm であった。以上より、 CoFeAlO_x 膜は平均粒径が 6 nm であり、強磁性を示し、かつ金属的伝導を示すことから、それらの粒同士は所々接触しているものと考えられる。

図 1 1 は、固定強磁性層 2 0 中に拡散防止層を含んだ反強磁性層 5 / 固定強磁性層 2 0 - 交換結合膜の磁化曲線を示すグラフである。縦軸は磁化であり、横軸は磁場である。ここで、サンプル 3 (グラフ中に実線で表示される “ 比較例 ”) は、 $Ta(0.5\text{ nm}) - O_x$ の非磁性酸化物層を拡散防止膜とした固定強磁性層 2 0 (金属強磁性層 7 / 非磁性酸化物層 / 金属強磁性層 7) を備える交換結合膜であり、サンプル 4 (グラフ中に破線で表示される “ 実験例 ”) は、本発明の $Co_{90}Fe_{10}$ を複合磁性層 6 とした固定強磁性層 2 0 (複合磁性層 6 / 金属強磁性層 7) を備える交換結合膜である。サンプルには 400°C の磁場中熱処理を行っている。

ただし、ここで、各サンプルについて、基板 / 下部電極シード層 / バッファ層 / 反強磁性層 / 通常の前酸化アモルファス膜又は複合磁性層 / 金属強磁性層 / トンネル絶縁層の順に記述している (下部電極層を省略) 。

(3) サンプル 3 (従来例の比較例)

基板 / $Ta(3\text{ nm})$ / $Co_{90}Fe_{10}(3\text{ nm})$ / $Pt_{49}Mn_{51}(30\text{ nm})$ / $Co_{90}Fe_{10}(3\text{ nm})$ / $Ta(0.5\text{ nm}) - O_x$ / $Co_{90}Fe_{10}(5\text{ nm})$ / $Al(2\text{ nm}) - O_x$

(4) サンプル 4 (本発明の実験例)

基板 / $Ta(3\text{ nm})$ / $Co_{90}Fe_{10}(3\text{ nm})$

／ P t ₄₉ M n ₅₁ (3 0 n m) ／ C o F e T a O _x (3
n m) ／ C o ₉₀ F e ₁₀ (5 n m) ／ A l (2 n m)
－ O _x

サンプル 3 では、 T a － O _x (0 . 5 n m) 層が極
5 めて薄いにも関わらず、交換結合磁場は 0 O e になり、
固定層は固定されていない。これは T a (0 . 5 n
m) － O _x 層によって磁氣的結合が断ち切られたためと
考えられる。一方、サンプル 4 (本発明) では、固定
強磁性層 2 0 に交換バイアスが生じており、交換結合
10 磁場 H e x は 1 3 0 O e である。本発明によって、固
定強磁性層 2 0 と反強磁性層 5 の磁氣的結合を保ちつ
つ、拡散防止層として機能する酸化物 (複合磁性層
6) を固定強磁性層 2 0 に含ませることが可能となる。

自由強磁性層の N i 系ソフト磁性層からの N i 拡散
15 を防止する点でも、同様に複合磁性層 1 5 を使用する
ことができるが、複合磁性層 1 5 が十分にソフト強磁
性を持つ場合は、図 1 2 に示される第 3 実施例では、
ソフト強磁性層 1 0 はなくてもよい。すなわち、酸化
されていない金属強磁性体を主成分とし、金属強磁性
20 体よりも酸素と結合しやすく、且つ、非磁性の元素の
酸化物を副成分として形成された複合磁性層 1 5 (図
4 に示されるような構造) は、強磁性金属結晶粒が小
さくなり、結晶磁気異方性が減少する。このため、比
較的に磁氣的にソフトになる場合があるからである。
25 その場合、N i がトンネル絶縁層 9 へ拡散することが

無くなる。

複合磁性層 15 は、非磁性元素を多く含むので、直接トンネル絶縁層 9 の界面に設置されると M R 比が小さくなる恐れがある。よって複合磁性層 15 とトンネル絶縁層 9 との間に金属強磁性層 8 を設置させることで高 M R 比を維持できる。金属強磁性層 8 は、C o を主成分とする強磁性合金が望ましく、典型的には、C o F e で形成される。複合磁性層 15 は、N i を含まない強磁性体（典型的には C o F e ）と、非磁性の金属の酸化物とが混合された複合体薄膜で形成される。このような構造を有する自由強磁性層 21 は、高いスピンドル分極率と熱安定性を有する材料で形成された金属強磁性層 8 をトンネル絶縁層 9 に直接に接することにより、高い M R 比を実現する。更に、磁氣的にソフトな複合磁性層 15 は、金属強磁性層 8 に交換相互作用を及ぼして金属強磁性層 8 をソフト化し、自由強磁性層 21 の全体をソフト化する。

また複合磁性層 6 の第 3 例（図 6 に示されるような構造）の場合、前記のように界面に接する元素の殆どが強磁性元素であるため、直接トンネル絶縁層 9 の界面に複合磁性層 6 を設置することが可能であり、上記において金属強磁性層 8 はなくてもよい。その場合、N i を含む強磁性体、典型的には、N i F e で形成されたソフト強磁性層 10 が複合磁性層 15 の上に形成される。上述の複合体薄膜で形成された複合磁性層 1

5 は、Ni に対しても拡散防止効果を示す。したがって、ソフト強磁性層 10 に含まれる Ni のトンネル絶縁層 9 への拡散は、複合磁性層 15 によって防止される。この構造は、MR 比を高くしながら、Ni のトンネル絶縁層 9 への拡散を防止できる点で好適である。

図 12 に示されるような磁気抵抗デバイスの構成を採用することによって Mn の拡散防止と同時にソフト磁性層からの Ni の拡散防止を達成することが可能となり、より高い耐熱性を達成可能できる。製造コストを考えても、同一の拡散防止層を使用できるため容易に実現できる。磁気抵抗デバイスで 400℃ 付近までの耐熱性を得るには、前記のように反強磁性層からの Mn と自由層からの Ni の拡散を同時に防止しなければならない。このため、複合磁性層を拡散防止層として固定層及び自由層中に設けることは有効である。

(実験例 1)

前述の構成を有する本発明の磁気抵抗デバイスが、前述の方法により作製され、実験の結果、複合磁性膜を導入したことによる熱安定性の向上などの効果が確認された。それについて、図 15 を参照して説明する。

図 15 は、磁気抵抗素子における熱処理温度と MR 比との関係を示すグラフである。縦軸は MR 比(%)、横軸は熱処理温度(℃)である。ただし、各サンプルは、以下の通りである。

(5) サンプル 5 (従来例の比較例)

基板 / Ta (3 n m) / Cu (5 0 n m) / Ta
 (1 5 n m) / Co₉₀Fe₁₀ (3 n m) / Pt₄₉Mn₅₁
 (3 0 n m) / Co₉₀Fe₁₀ (9 n m) / Al
 (2 n m) - O_x / Co₉₀Fe₁₀ (2 . 5 n m) / Ni₈₁Fe₁₉
 5 i₈₁Fe₁₉ (7 . 5 n m) / Ta (3 0 n m) / Cu
 (3 0 0 n m)

但し、基板 / 下部電極シード層 / 下部電極層 / バッ
 ファ層 / 反強磁性層 / 金属強磁性層 / トンネル絶縁層 /
 金属強磁性層 / ソフト磁性層 / 電極コンタクト層 / 上
 10 部電極層の順に記述している。

(6) サンプル 6 (本発明による実験例)

基板 / Ta (3 n m) / Cu (5 0 n m) / Ta
 (1 5 n m) / Co₉₀Fe₁₀ (3 n m) / Pt₄₉Mn₅₁
 (3 0 n m) / CoFeTaO_x (4 n m) / Co
 15 o₉₀Fe₁₀ (5 n m) / Al (2 n m) - O_x / Co
 o₉₀Fe₁₀ (2 . 5 n m) / Ni₈₁Fe₁₉ (7 . 5
 n m) / Ta (3 0 n m) / Cu (3 0 0 n m)

ただし、基板 / 下部電極シード層 / 下部電極層 / バ
 ッファ層 / 反強磁性層 / 複合磁性層 / 金属強磁性層 /
 20 トンネル絶縁層 / 金属強磁性層 / ソフト磁性層 / 電極
 コンタクト層 / 上部電極層の順に記述している。

(7) サンプル 7 (本発明の実験例)

基板 / Ta (3 n m) / Cu (5 0 n m) / Ta
 (1 5 n m) / Co₉₀Fe₁₀ (3 n m) / Pt₄₉Mn₅₁
 25 n₅₁ (3 0 n m) / CoFeTaO_x (4 n m) / C

$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (5 nm) / Al (2 nm) - O_x / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1 nm) / CoFeTaO_x (3 nm) / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (7.5 nm) / Ta (30 nm) / Cu (300 nm)

5 ただし、基板 / 下部電極シード層 / 下部電極層 / バッファ層 / 反強磁性層 / 複合磁性層 / 金属強磁性層 / トンネル絶縁層 / 金属強磁性層 / 複合磁性層 / ソフト磁性層 / 電極コンタクト層 / 上部電極層の順に記述している。

10 これらのサンプル中の複合磁性層 CoFeTaO_x は、 $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{85}\text{Ta}_{15}$ の合金ターゲットを反応性スパッタ（酸素 / アルゴン流量比 = 0.13）することにより作製された。この複合磁性膜の比抵抗は、
85 $\mu\Omega\text{cm}$ であり、保磁力が 250 e の強磁性を持つことがシート抵抗測定と磁化測定により確認された。

15 サンプル 5 は、従来の交換バイアス型磁気抵抗デバイス、サンプル 6 は固定強磁性層 20 中に CoFeTaO_x 複合磁性層 6 を用いて Mn の拡散が防止される本発明の磁気抵抗デバイス、サンプル 7 は固定強磁性層
20 及び自由強磁性層中に CoFeTaO_x 複合磁性層 6 及び 15 を用いて Mn 及び Ni の拡散が防止される本発明の磁気抵抗デバイスである。

25 サンプル 5 では、MR 比は、330 °C で 53 % と最大になるが、それ以上の温度で急激に減少してしまう。一方、サンプル 6 では、MR 比は、365 °C まで 4

0 % 以上を安定して保っており耐熱性が向上している。
これは、複合磁性層 CoFeTaO_x により、反強磁性
層からの Mn の拡散を防止している効果である。

サンプル 7 ではさらに耐熱性が向上し、MR 比は、
5 390℃まで40%以上を保っている。これは反強磁
性層からの Mn の拡散に加えて、自由層からの Ni 拡
散を防止した効果であると考えられる。

図 16 は、サンプル 7 に 380℃で1時間の熱処理
を行った後の磁気抵抗曲線を示すグラフである。縦軸
10 は MR 比 (%)、横軸は磁場 (Oe) である。図より
分かるように、良好なスピナル型の MR 曲線が得
られていて、磁気特性に問題ない。このように複合磁
性層 6 及び 15 が固定強磁性層及び自由強磁性層中に
使用される本発明の磁気抵抗デバイスでは、耐熱性が
15 大幅に向上し、最大 390℃の耐熱性が得られた。

(実験例 2)

実験例 1 と同様な方法により CoFeAlO_x 複合磁
性層 6 を固定強磁性層 20 中に含む磁気抵抗デバイス
が作製された。膜構造は以下の通りである。それにつ
20 いて、図 17 を参照して説明する。

図 17 は、磁気抵抗素子における MR 比及び交換結
合磁場の関係を示す表である。ただし、各サンプルは
以下の通りである。

(8) サンプル 8 (従来例の比較例)

25 基板 / Ta (30 nm) / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (3 nm)

m) / $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$ (10 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$
 (12 nm) / Al (2 nm) - O_x / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$
 (2.5 nm) / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (7.5 nm) / Ta
 (30 nm) / Cu (300 nm)

- 5 ただし、基板 / 下部電極シード層 / バッファ層 / 反強磁性層 / 金属強磁性層 / トンネル絶縁層 / 金属強磁性層 / ソフト磁性層 / 電極コンタクト層 / 上部電極層の順に記述している（下部電極層は省略）。

（9）サンプル9（本発明の実験例）

- 10 基板 / Ta (30 nm) / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (3 nm)
 m) / $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$ (10 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$
 (1.5 nm) / CoAlO_x [A] (8 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1.5 nm) / Al (2 nm) - O_x / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (2.5 nm) / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (7.5 nm)
 15 5 nm) / Ta (30 nm) / Cu (300 nm)

- 20 ただし、基板 / 下部電極シード層 / バッファ層 / 反強磁性層 / 金属強磁性層 / 複合磁性層 / 金属強磁性層 / トンネル絶縁層 / 金属強磁性層 / ソフト磁性層 / 電極コンタクト層 / 上部電極層の順に記述している（下部電極層は省略）。

（10）サンプル10（本発明の実験例）

- 基板 / Ta (30 nm) / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (3 nm)
 / $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$ (10 nm) / CoFeAlO_x
 [B] (6 nm) / Al (2 nm) - O_x / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$
 25 Fe_{10} (2.5 nm) / $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (7.5 nm)

／ T a (3 0 n m) ／ C u (3 0 0 n m)

ただし、基板／下部電極シード層／パッファ層／反強磁性層／複合磁性層／トンネル絶縁層／金属強磁性層／ソフト磁性層／電極コンタクト層／上部電極層の順に記述している（下部電極層は省略）。

サンプル 9 に使用されている C o F e A l O _x 複合磁性層 A は、既述のように、(C o ₉₀ F e ₁₀) ₇₈ A l ₂₂ スパッタターゲットを反応性スパッタ（酸素／アルゴン流量比 = 0 . 0 7 ）することにより作製された。平均結晶粒径は、X 線回折測定の結果 6 n m であり、比抵抗は 8 1 0 μ Ω c m と導電性であり、保磁力 5 O e の角形比の良い強磁性ヒステリシスを示した。

一方、サンプル 1 0 の C o F e A l O _x 複合磁性層 B は、(C o ₉₀ F e ₁₀) ₉₅ A l ₅ の合金ターゲットを、反応性スパッタ（酸素／アルゴン流量比 = 0 . 0 3 5 ）することにより作製した。この C o F e A l O _x は保磁力が 3 0 0 e の強磁性ヒステリシス（磁化測定）を示し、その比抵抗は 2 0 μ Ω c m であった。

図 1 7 の表に、これらの磁気抵抗素子（サンプル 8 ～ 1 0 ）を 2 5 0 ℃、3 0 0 ℃、3 5 0 ℃、4 0 0 ℃で熱処理した際の M R 比及び交換結合磁場の関係を示す。従来のスピバルブ磁気抵抗素子（サンプル 8 ）は、M R 比は 2 5 0 ℃で 4 2 % と高いが、それ以上の温度では急激に低下しており、最も耐熱性が悪い。

一方、本発明の磁気抵抗デバイスであるサンプル 9

では、固定強磁性層 20 に CoAlO_x 複合磁性層 A が挿入され Mn の拡散が防止されている。そのため、250 ~ 350 °C 熱処理後でも、MR 比は、全く安定して高い値を保っている。また、80 ~ 920 Oe の大きさの交換バイアス磁場も生じている。本発明の磁気抵抗デバイスであるサンプル 10 では、固定強磁性層 20 に CoFeAlO_x 複合磁性層のみが用いられ、金属強磁性層 7 は用いられていない。その場合でも、MR 比は、40 % の大きな値となっている。固定強磁性層 20 が薄いので、交換結合磁場は 200 Oe 以上生じている。また、耐熱性も良く、350 °C 熱処理後においても MR 比は 33 % を維持した。本発明の複合磁性層を固定強磁性層 20 に用いることで反強磁性層 5 と固定強磁性層 20 の交換結合を保ちつつ、反強磁性層 5 からの Mn の拡散が防止され耐熱性が改善された。

(実験例 3)

複合磁性層を用いた反強磁性的結合膜の実験例について説明する。以下に示されるような $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) 金属強磁性層と CoFeTaO_x (5 nm) 複合磁性層が磁氣的に強磁性又は反強磁性的に結合した試料が作製された。複合磁性層 CoFeTaO_x (6 nm) は、 $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{85}\text{Ta}_{15}$ の合金ターゲットをアルゴンと酸素の混合雰囲気中の反応性スパッタ (酸素 / アルゴン流量比 = 0.13) することにより作製された。実験例 1 と同一の膜である。成膜後、

試料には磁場中で300℃の熱処理が行われ、磁気異方性を付与した。それらの磁化曲線（振動式磁力計）について、図18を参照して説明する。

図18は、各サンプルの磁化曲線を示すグラフである。縦軸は磁化（emu）、横軸は磁場（Oe）である。ただし、各サンプルは、以下の通りである。

（11）サンプル11（本発明の実験例）

基板 / Ta（1.5nm） / Co₉₀Fe₁₀（6nm） / CoFeTaO_x（5nm） / Al（2nm） - O_x

ただし、基板 / 下部電極シード層 / 金属強磁性層 / 複合磁性層 / トンネル絶縁層の順に記述している。

（12）サンプル12（本発明の実験例）

基板 / Ta（1.5nm） / Co₉₀Fe₁₀（6nm） / Ru（1.0nm） / CoFeTaO_x（5nm） / Al（2nm） - O_x

ただし、基板 / 下部電極シード層 / 金属強磁性層 / 非磁性層 / 複合磁性層 / トンネル絶縁層の順に記述している。

サンプル11は、Co₉₀Fe₁₀（6nm）とCoFeTaO_x（5nm）が直接固着され、強磁性的に結合された積層膜である。サンプル12は、Ru（1nm）を介してCo₉₀Fe₁₀（6nm）とCoFeTaO_x（5nm）が積層されており、Ru（1nm）の作用によって二つの磁性層が反強磁性的に結合されて

いる。図 18 において、図中に示されている M_1 と M_2 は、それぞれ金属強磁性層の $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) と複合磁性層の CoFeTaO_x (5 nm) の飽和磁化である。

5 サンプル 11 では、角形性の良い強磁性ヒステリシスのみが見られ、その高さは $M_1 + M_2$ (2 層の飽和磁化の和) である。サンプル 12 ではゼロ磁場付近に小さなヒステリシスが見られ、高磁場では線形のヒステリシスを持たない磁化曲線が見られる。これは $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) と CoFeTaO_x (5 nm) の
10 磁化が反強磁性的に結合しているため、零磁場付近で見られる強磁性ヒステリシスの高さは両強磁性層の飽和磁化の差分である $M_1 - M_2$ となっている。強磁場を加えていくとこれら $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (6 nm) と CoFeTaO_x (5 nm) の反強磁性的結合が外れて行き、約 2300 Oe の磁場を印加したときに、両強磁性層の磁化は強磁性的に揃っている。サンプル 12 の
15 ような反強磁性的結合膜を用いることにより、低磁場においてその実効的な磁化を $M_1 + M_2$ から $M_1 - M_2$ に減少させることができる。このような反強磁性的結合膜を磁気抵抗デバイスの自由強磁性層または固定強磁性層に使用することによって、固定強磁性層、または自由強磁性層の磁化を減少させて、その反磁場や静磁結合磁場などの増大を抑制し、MRAM デバイス
20 の磁気的問題を解決することができる。
25

本発明では、磁気抵抗素子中に拡散防止層を設けられ、高温で熱処理した際のMn系反強磁性層からのMn、及びNi系自由強磁性層からのNiのトンネル絶縁層への拡散が防止され、かつ拡散防止層を設けたことにより生じる付加抵抗の増大や、固定強磁性層及び自由強磁性層中での磁氣的結合の低下の問題が解決されている。こうして、従来と比較して、より耐熱性の高い磁気トンネルデバイスを低コストで作製することができる。磁気抵抗デバイスの耐熱性の向上により磁気抵抗デバイスを用いた磁気メモリデバイスの信頼性、熱安定性が向上する。また磁気抵抗デバイスを用いた磁気メモリデバイスについてその作製プロセスマージンが広がり、より高性能なデバイスを作製することができる。

請求の範囲

1. 反強磁性層と、

自発磁化の向きが固定されるように前記反強磁性層に結合された固定強磁性層と、

5 前記固定強磁性層に結合された非磁性のトンネル絶縁層と、

前記トンネル絶縁層に結合され、反転可能な自由自発磁化を有する自由強磁性層とを具備し、

10 前記固定強磁性層は、前記反強磁性層を構成する材料の少なくとも一種が前記トンネル絶縁層へ拡散することを防止する第1複合磁性層を備える磁気抵抗デバイス。

15 2. 請求項1に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記反強磁性層は、Mnを含み、

前記第1複合磁性層は、前記Mnが前記トンネル絶縁膜へ拡散することを防止する磁気抵抗デバイス。

20

3. 請求項1又は2に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記第1複合磁性層は、酸化されていない強磁性材料と、

25 酸素に対する結合のしやすさが、前記強磁性材料と

同等以上である材料の酸化物と
を備える磁気抵抗デバイス。

4. 請求項3に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

5 前記強磁性材料はCoを主成分として含む
磁気抵抗デバイス。

5. 請求項1乃至4のいずれかに記載の磁気抵抗デ
バイスにおいて、

10 前記第1複合磁性層は、全てアモルファス相で形成
されるか、又はアモルファス相と結晶相とで形成され
ている
磁気抵抗デバイス。

15 6. 請求項5に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、
前記結晶相は複数の結晶質領域を含み、

前記複数の結晶質領域は、前記第1複合磁性層の厚
み方向に、前記第1複合磁性層を貫通している
磁気抵抗デバイス。

20

7. 請求項5又は6に記載の磁気抵抗デバイスにお
いて、

前記第1複合磁性層中のアモルファス相の組成式は、
 $DZM_{1-Z}OX$ ($0.6 \leq Z \leq 0.9$ 、 $X > 0$) で

25 あり、

前記 D は、C o、F e 及び N i のうちの少なくとも一つであり、

前記 M は、T a、Z r、H f、N b、C e のうちの少なくとも一つである

5 磁気抵抗デバイス。

8 . 請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記第 1 複合磁性層は、前記強磁性材料で形成され
10 た複数の結晶粒を含み、

前記複数の結晶粒の各々は、互いに前記酸化物により隔てられ、

前記複数の結晶粒のうちの一部は、隣り合う他の結晶粒と接触している

15 磁気抵抗デバイス。

9 . 請求項 8 に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記酸化物は、A l、S i、M g 及び T i のうちの少なくとも一の元素の酸化物を含む

20 磁気抵抗デバイス。

10 . 請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記第 1 複合磁性層は、前記強磁性材料で形成され
25 た複数の結晶粒を含み、

前記複数の結晶粒の各々は、互いに前記酸化物により隔てられ、前記第1複合磁性層の厚み方向に、前記第1複合磁性層を貫通している磁気抵抗デバイス。

5

11. 請求項10に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記複数の結晶粒のうちの一部は、隣り合う他の前記結晶粒と接触している

10 磁気抵抗デバイス。

12. 請求項10又は11に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記酸化物は、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb及びCeのうちの少なくとも一の元素の酸化物を含む磁気抵抗デバイス。

13. 請求項8乃至12のいずれか一項に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記酸化物は、厚さが前記複数の結晶粒の粒径よりも薄い

磁気抵抗デバイス。

25 14. 請求項13に記載の磁気抵抗デバイスにおい

て、

前記酸化物は、厚さが 2 nm 以下である
磁気抵抗デバイス。

5 15. 請求項 14 に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記複数の結晶粒は、平均粒径が 10 nm 以下である

磁気抵抗デバイス。

10

16. 請求項 8 乃至 15 のいずれか一項に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記複数の結晶粒同士では磁氣的に強磁性結合が保たれている

15 磁気抵抗デバイス。

17. 請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記固定強磁性層は、第 1 金属強磁性層と、第 2 金属強磁性層とを更に含み、

20 前記第 1 複合磁性層は、前記第 1 金属強磁性層と前記第 2 金属強磁性層との間に介設されている
磁気抵抗デバイス。

25 18. 請求項 1 乃至 17 のいずれか一項に記載の磁

気抵抗デバイスにおいて、

前記第1複合磁性層の比抵抗は、 $10\ \mu\Omega\text{cm}$ 以上
 $3000\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下である、

磁気抵抗デバイス。

5

19. 請求項1乃至18のいずれか一項に記載の磁
気抵抗デバイスにおいて、

前記自由強磁性層は、前記自由磁性層を構成する材
料の少なくとも一種が前記トンネル絶縁層へ拡散する

10 ことを防止する第2複合磁性層を備える
磁気抵抗デバイス。

20. 請求項19に記載の磁気抵抗デバイスにおい
て、

15 前記自由強磁性層は、Niを含み、

前記複合磁性層は、前記Niが前記トンネル絶縁膜
へ拡散することを防止する
磁気抵抗デバイス。

20 21. 請求項20に記載の磁気抵抗デバイスにおい
て、

前記自由強磁性層は、

一方の界面が前記トンネル絶縁層に接合され、他
方の界面が前記複合磁性層に接合された金属強磁性層

25 と、

前記 Ni を含み、前記複合磁性層における前記金属強磁性層との界面とは反対側の界面に接合されたソフト磁性層とを更に備える磁気抵抗デバイス。

5

22. 請求項 1 又は 2 に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記固定強磁性層は、

非磁性層と、

10 前記非磁性層を介して反強磁性的に結合された 2 層の強磁性層とを備える磁気抵抗デバイス。

23. 請求項 19 又は 20 に記載の磁気抵抗デバイスにおいて、

前記自由強磁性層は、

非磁性層と、

前記非磁性層を介して反強磁性的に結合された 2 層の強磁性層と

20 を備える磁気抵抗デバイス。

24. 請求項 1 乃至 23 のいずれか一項に記載の磁気抵抗デバイスを含む磁気メモリ。

25 25. 基板の上に、Mn を含む反強磁性層を形成す

ることと、

前記反強磁性層の上に、固定自発磁化を有する固定強磁性層を形成することと、ここで、前記固定強磁性層は、前記Mnが前記トンネル絶縁層へ拡散すること

5 を防止する機能を有する第1複合磁性層を備え、

前記固定強磁性層の上に、非磁性のトンネル絶縁層を形成することと、

前記トンネル絶縁層の上に、反転可能な自由自発磁化を有する自由強磁性層を形成することと

10 を具備し、

前記第1複合磁性層は、酸化されていない強磁性材料を主成分として有し、酸素に対する結合のしやすさが前記強磁性材料と同等以上である材料の酸化物を副成分として有するように形成される

15 磁気抵抗デバイスの製造方法。

26. 請求項25に記載の磁気抵抗デバイスの製造方法において、

前記固定強磁性層を形成することは、

20 Co、Ni及びFeのうちの少なくとも1つの強磁性材料と、Al、Si、Mg、Ti、Ta、Hf、Zr、Nb及びCeのうちの少なくとも一つの非磁性材料とを含むターゲットを用い、不活性ガスと酸素ガスの混合雰囲気中で反応性スパッタを行うことにより

25 前記第1複合磁性層を形成すること

を備える磁気抵抗デバイスの製造方法。

27. 請求項26に記載の磁気抵抗デバイスの製造方法において、

- 5 前記反応性スパッタのときの不活性ガス流量に対する酸素流量の比は0.2以下である
磁気抵抗デバイスの製造方法。

Fig. 1 PRIOR ART

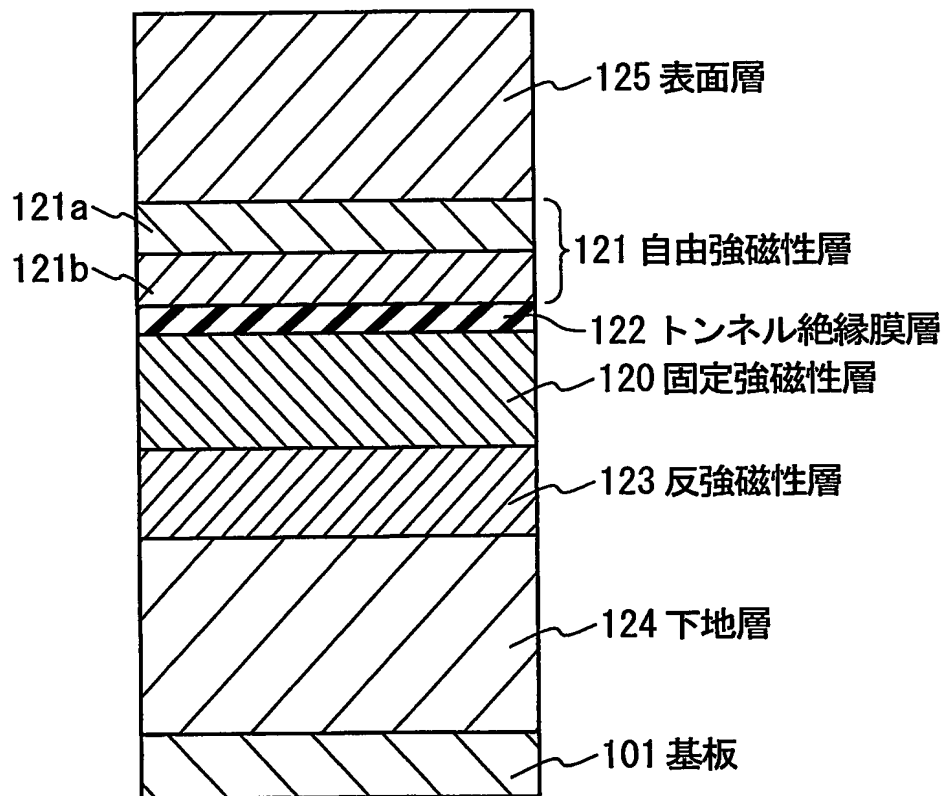


Fig. 2

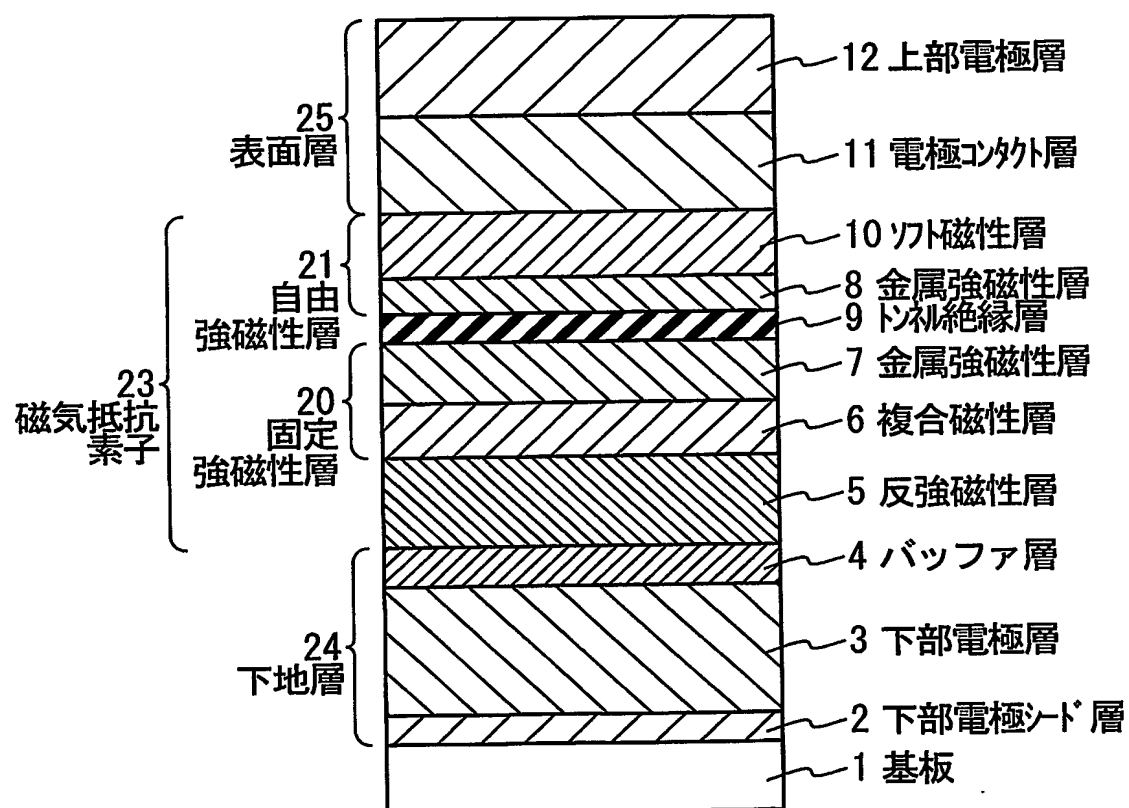


Fig. 3

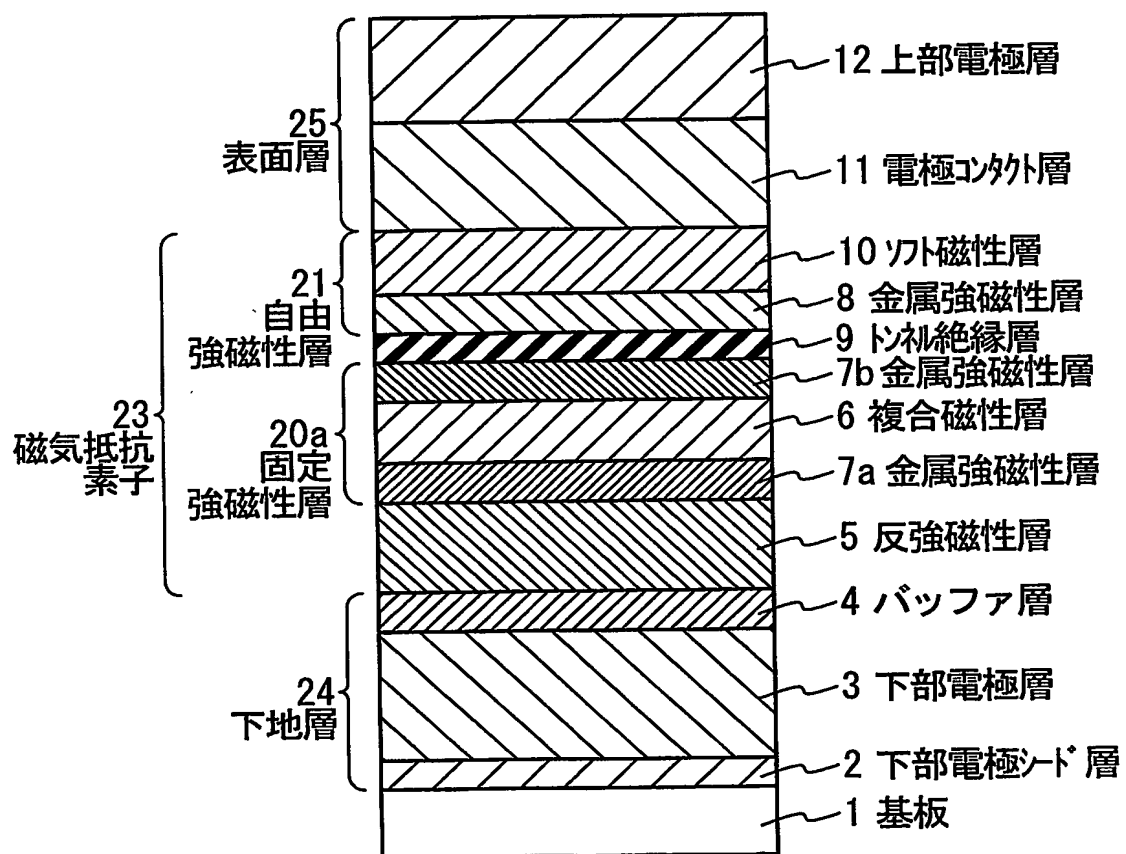


Fig. 4

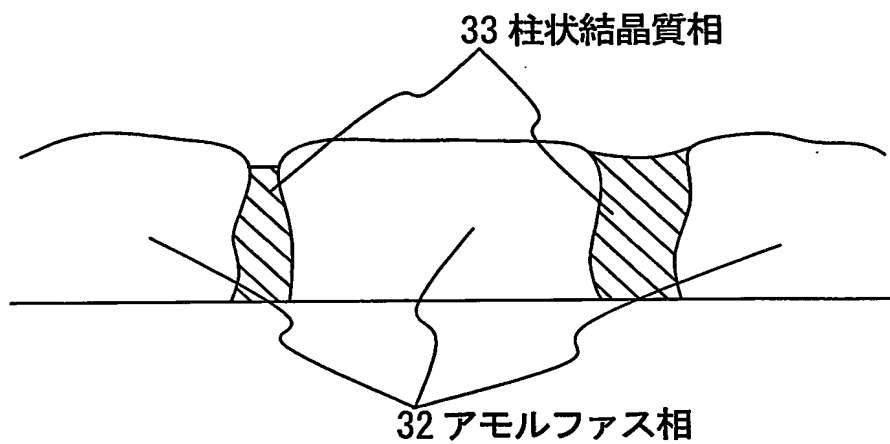


Fig. 5

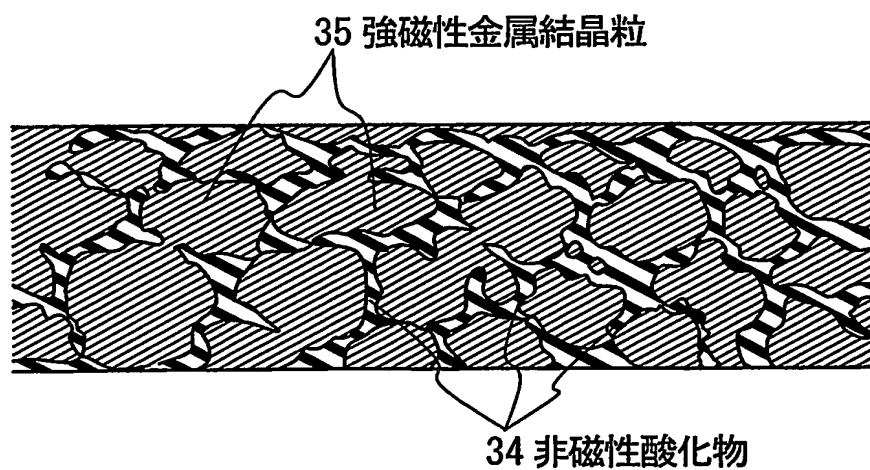


Fig. 6

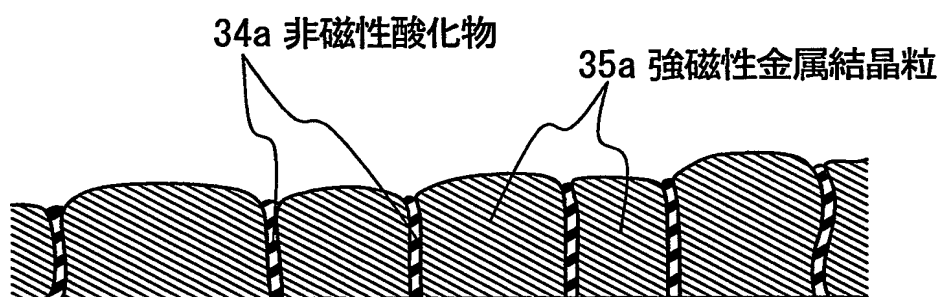


Fig. 7

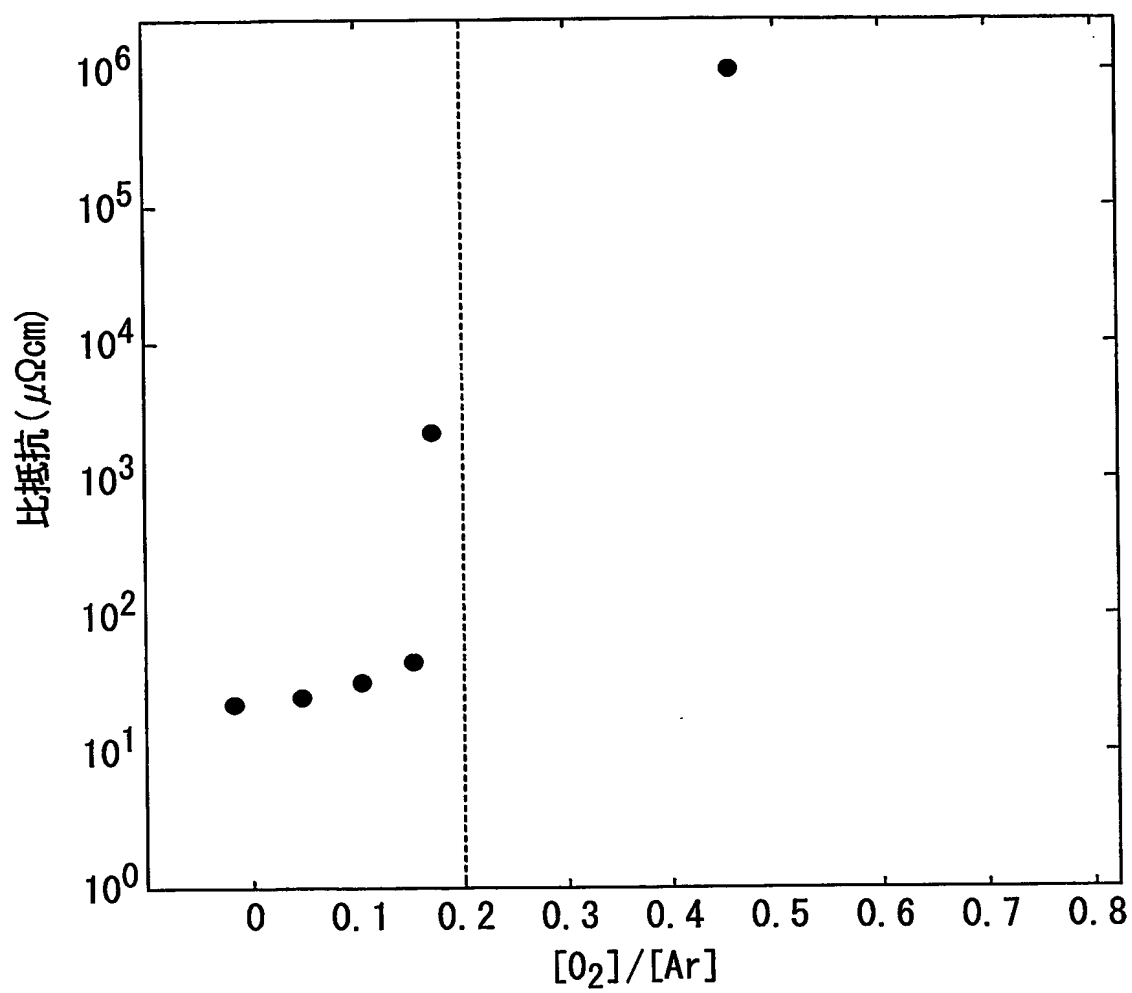


Fig. 8

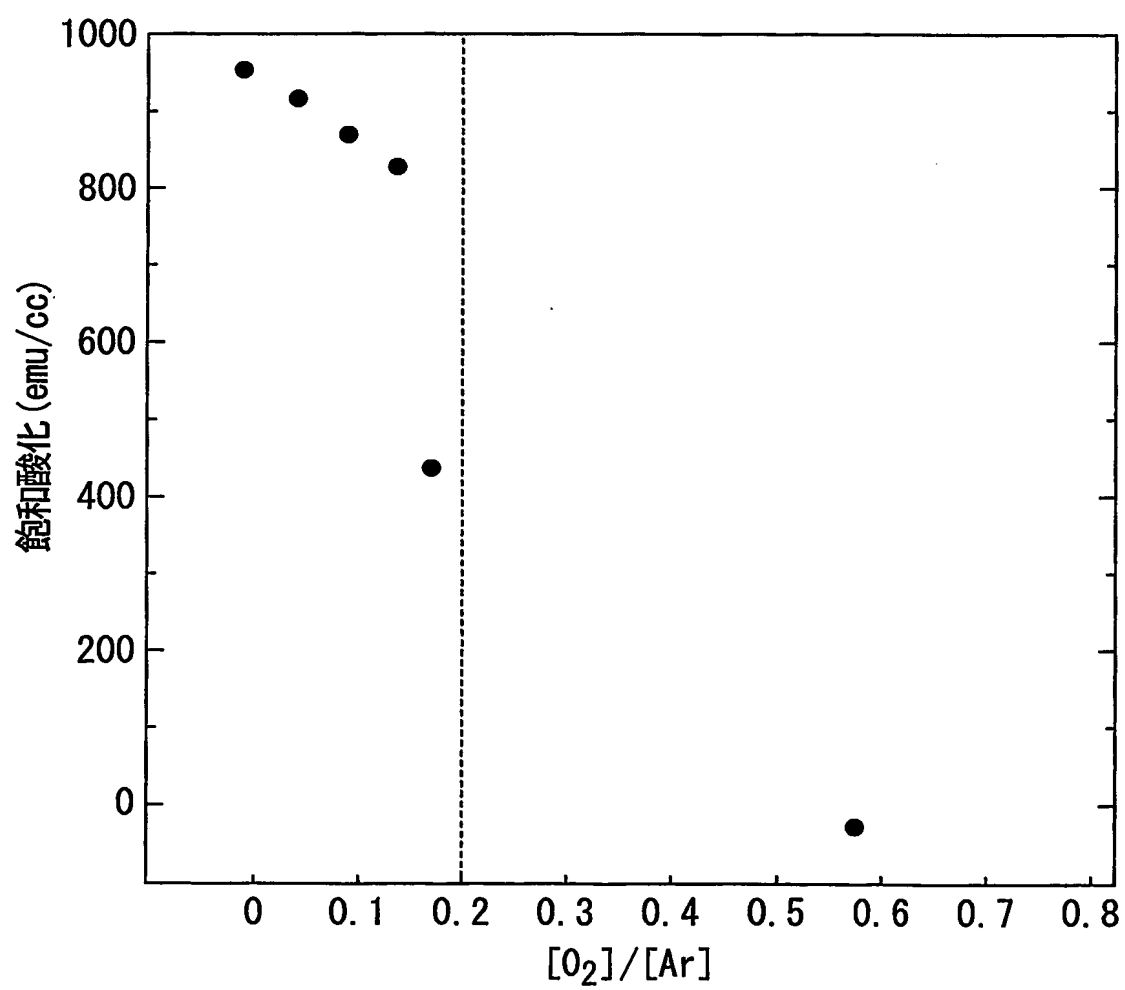


Fig. 9

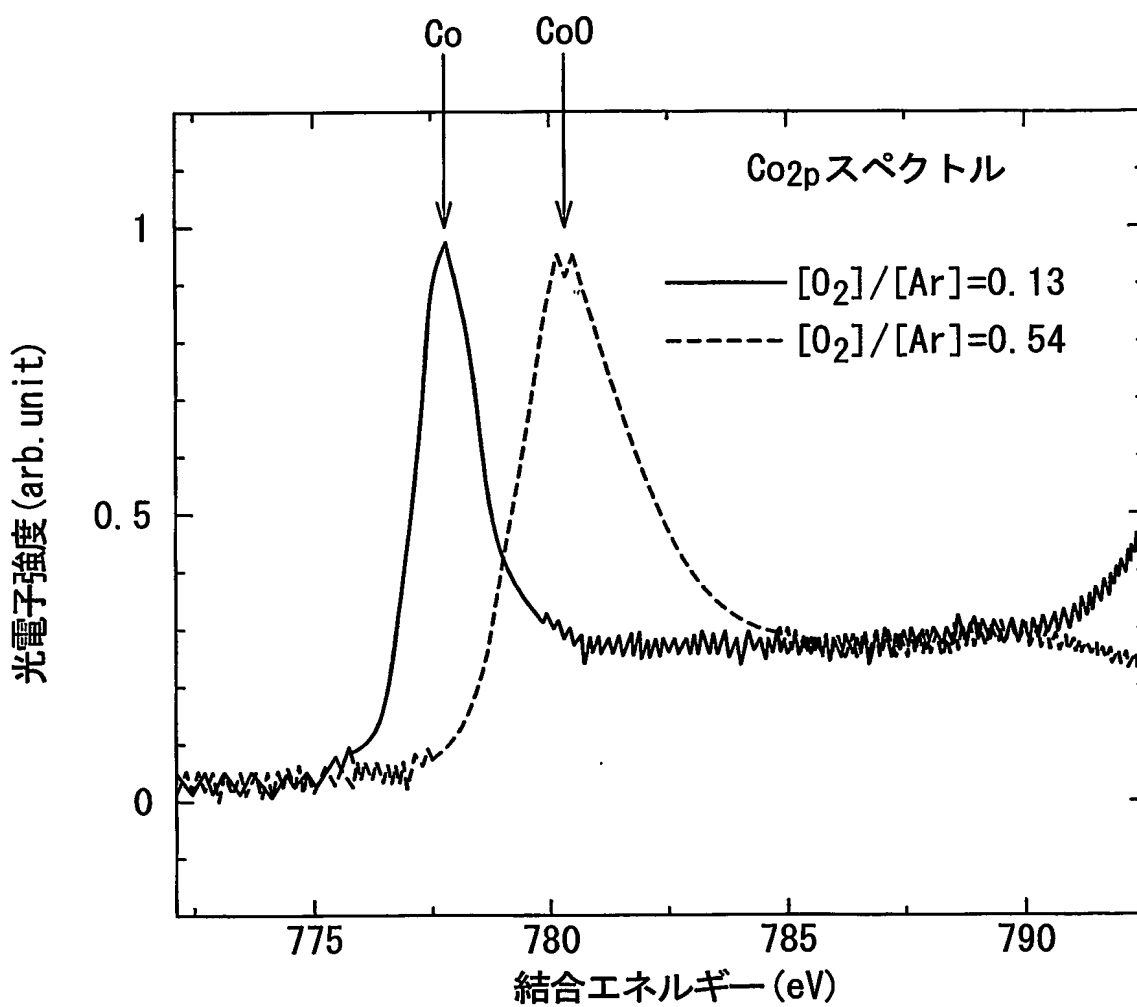


Fig. 10

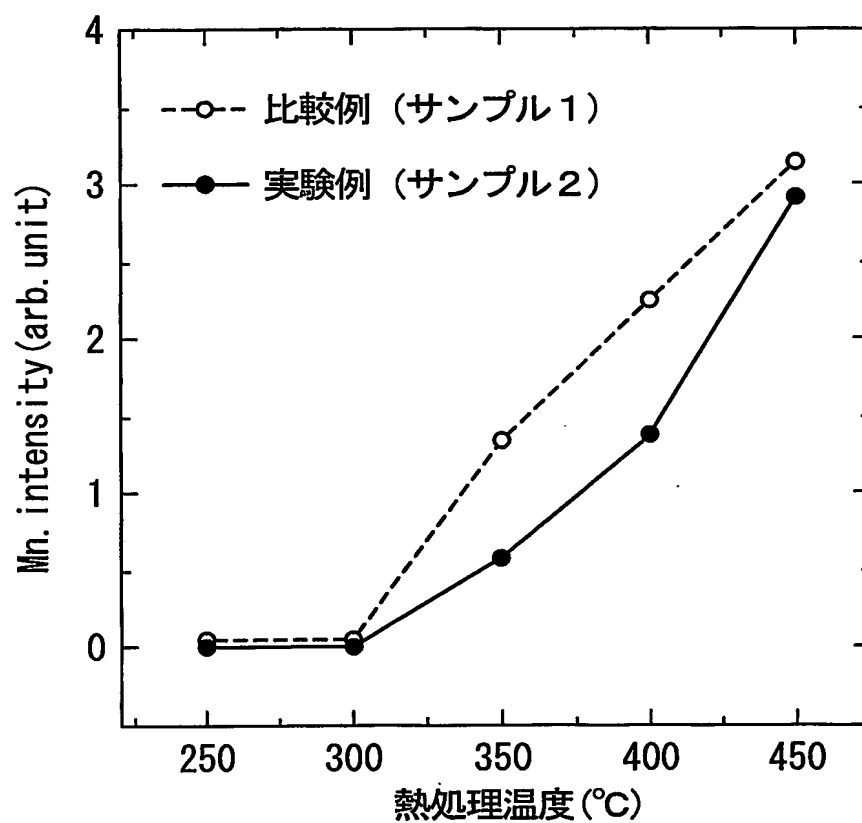


Fig. 11

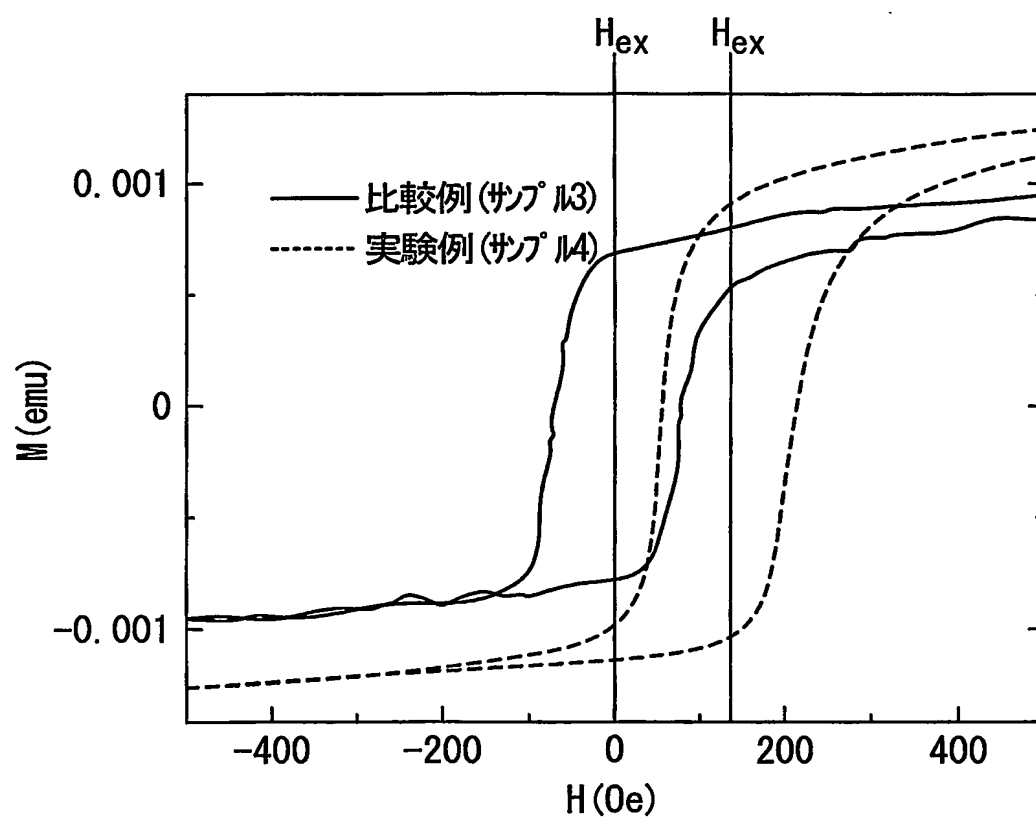


Fig. 12

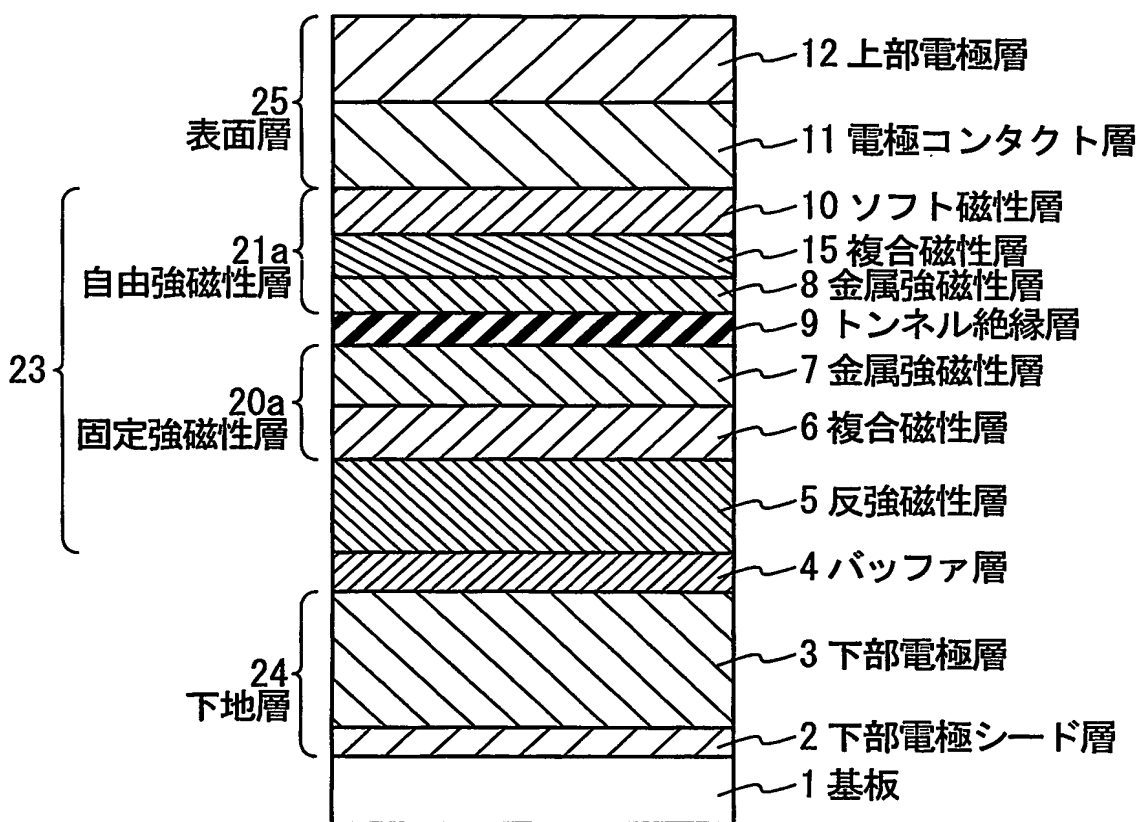


Fig. 13

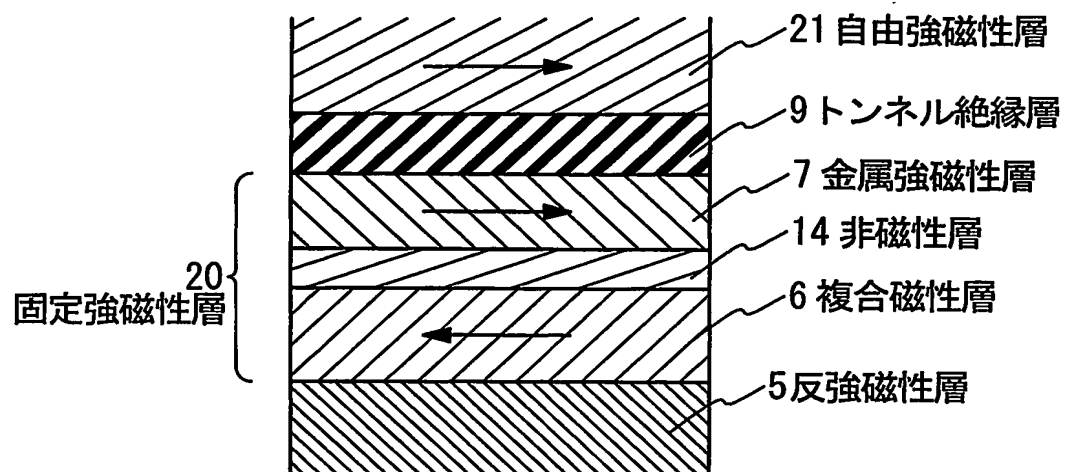


Fig. 14

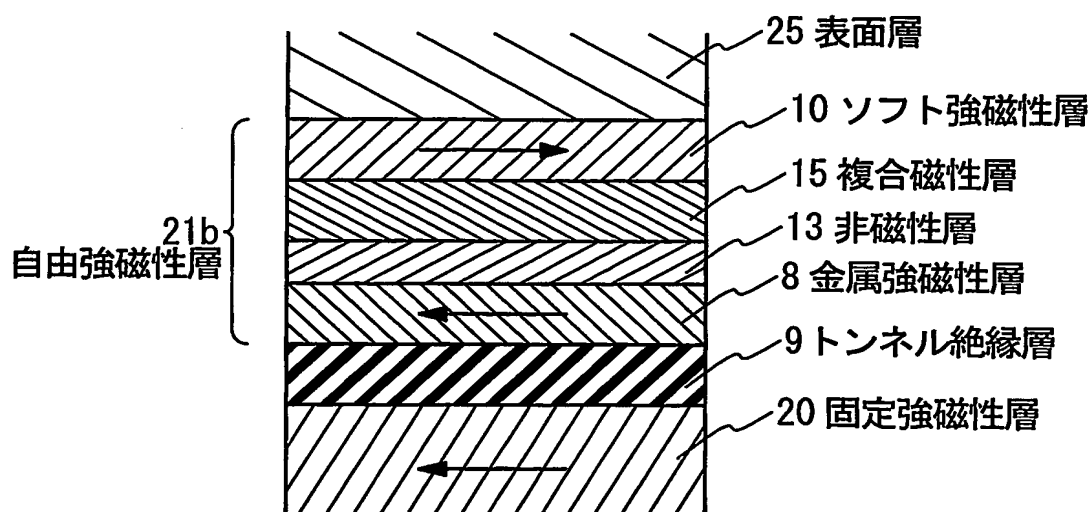


Fig. 15

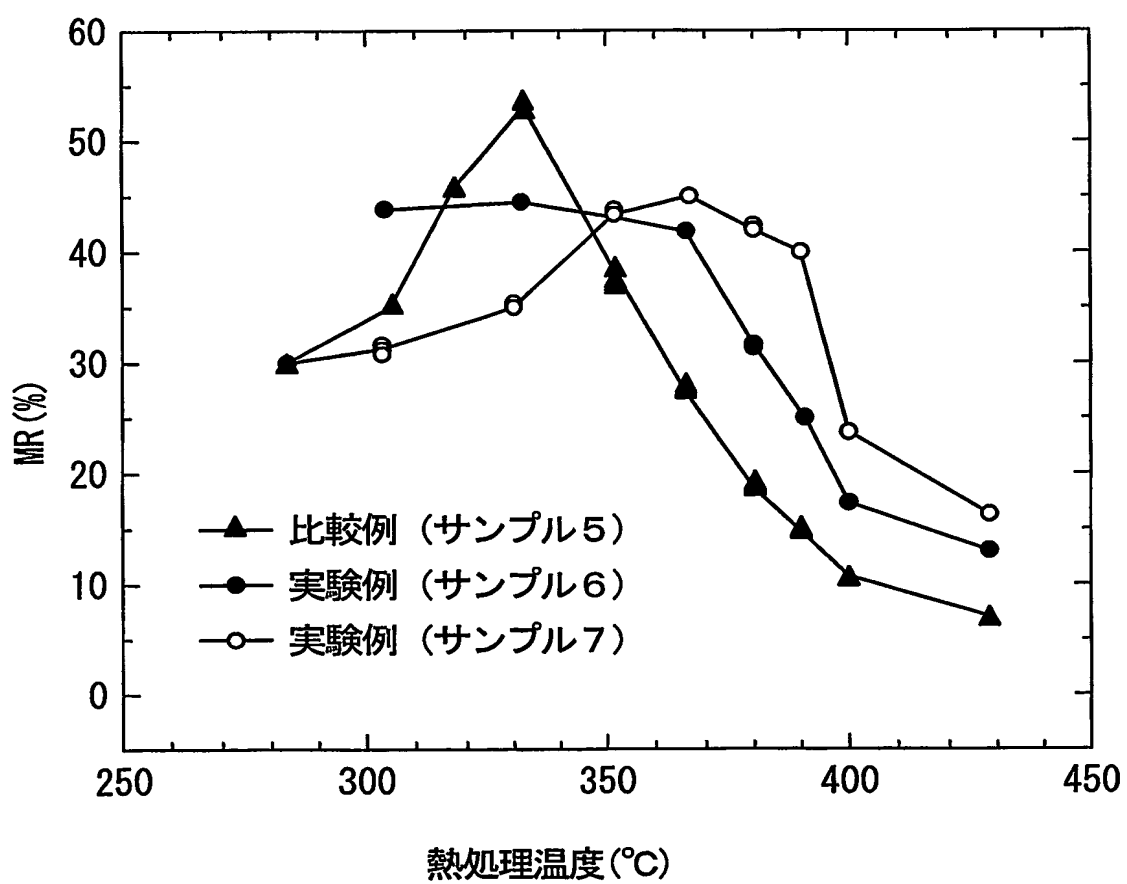
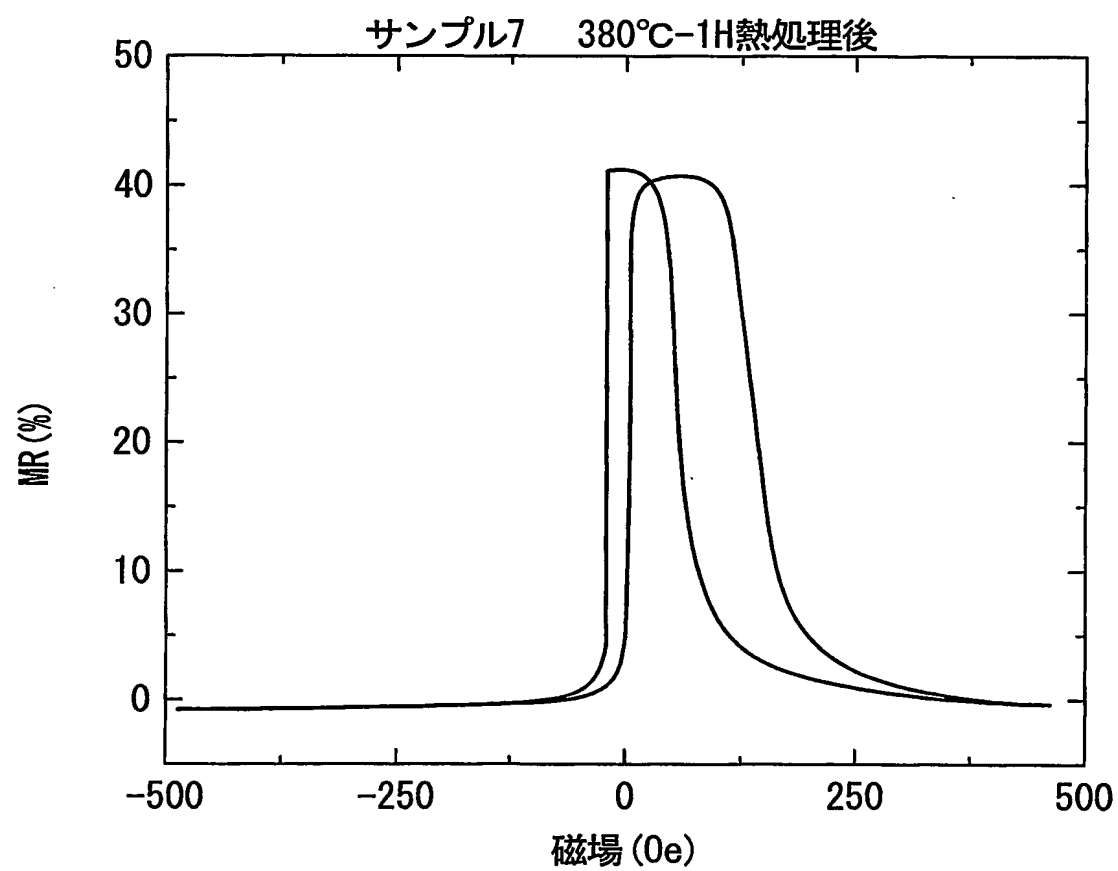


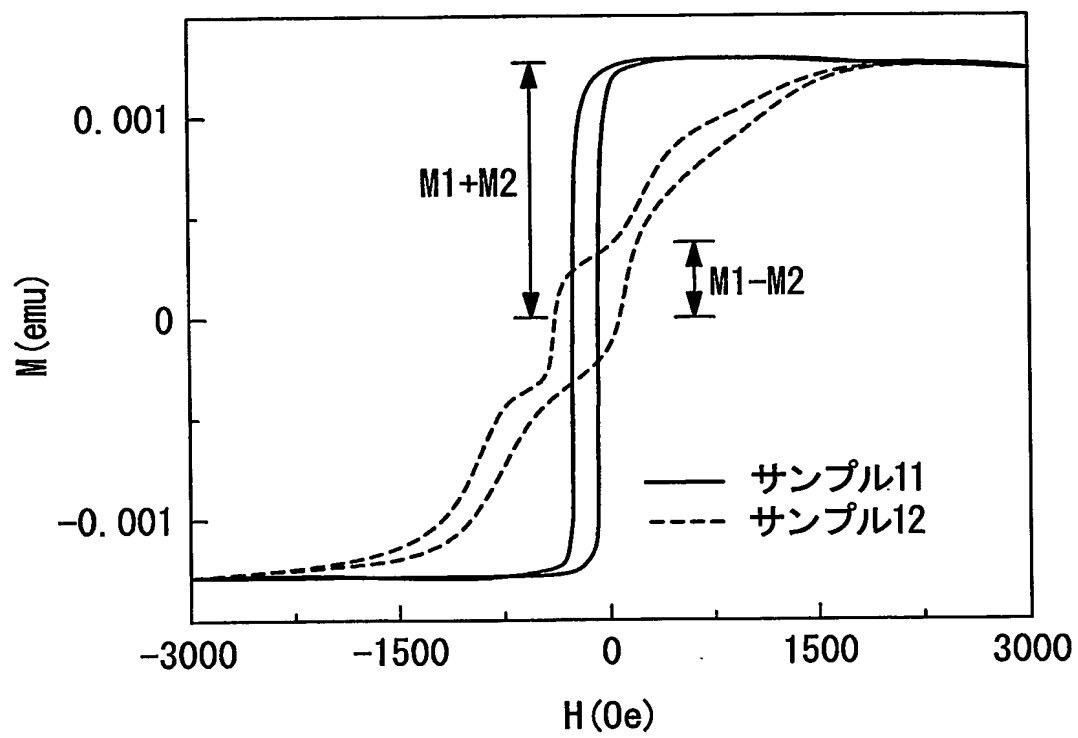
Fig. 16



F i g . 1 7

サンプル名	熱処理温度とMR比 (%) 及び交換結合磁場Hex (Oe)							
	250°C		300°C		350°C		400°C	
	MR比	Hex	MR比	Hex	MR比	Hex	MR比	Hex
サンプル8	42%	1100e	26%	1100e	15%	1130e	4%	1200e
サンプル9	41%	800e	44%	850e	41%	880e	18%	920e
サンプル10	39%	2300e	41%	2200e	33%	2400e	13%	3100e

Fig. 18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L43/08, H01L43/12, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/32, H01L27/105 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L43/08, H01L43/12, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/32, H01L27/105 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) ISI Web of Science				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	US 2002/0044396 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 18 April, 2002 (18.04.02), Full text & JP 2002-158381 A & KR 2002020866 A	1-27		
A	JP 2002-329903 A (Alps Electric Co., Ltd.), 15 November, 2002 (15.11.02), Full text (Family: none)	1-27		
A	JP 2000-020922 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 21 January, 2000 (21.01.00), Full text (Family: none)	1-27		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 24 March, 2004 (24.03.04)		Date of mailing of the international search report 13 April, 2004 (13.04.04)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1033764 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 06 September, 2000 (06.09.00), Full text & JP 2001-237471 A & KR 2000062712 A & US 6567246 B1	1-27
A	EP 1202357 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 02 May, 2002 (02.05.02), Full text & JP 2002-190631 A & CN 1343016 A & KR 2002020867 A & US 2002/0177013 A1	1-27
P,A	JP 2003-273420 A (Sony Corp.), 26 September, 2003 (26.09.03), Full text (Family: none)	1-27
A	Zongzhi ZHANG et al., Annealing effect of magnetic tunnel junctions with one FeOx layer inserted at the Al ₂ O ₃ /CoFe interface, Applied Physics Letters, 07 May, 2001 (07.05.01), Vol.78, No.19, pages 2911 to 2913	1-27
A	J.J. SUN et al., Low resistance and high thermal stability of spin-dependent tunnel junctions with synthetic antiferromagnetic CoFe/Ru/CoFe pinned layers, Applied Physics Letters, 24 April, 2000 (24.04.00), Vol.76, No.17, pages 2424 to 2426	1-27
A	S. CARDOSO et al., Influence of Ta antidiffusion barriers on the thermal stability of tunnel junctions, Applied Physics Letters, 19 June, 2000 (19.06.00), Vol.76, No.25, pages 3792 to 3794	1-27
P,A	T. OCHIAI et al., Improved Thermal Stability of Ferromagnetic Tunnel Junctions With a CoFe/CoFeOx/CoFe Pinned Layer, IEEE Transactions on Magnetics, September 2003, Vol.39, No.5, pages 2797 to 2799	1-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L43/08, H01L43/12, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/32, H01L27/105

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L43/08, H01L43/12, G11B5/39, G01R33/09, H01F10/32, H01L27/105

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

ISI Web of Science

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/0044396 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 2002. 04. 18, 全文 &JP 2002-158381 A&KR 2002020866 A	1-27
A	JP 2002-329903 A (アルプス電気株式会社) 2002. 11. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-27
A	JP 2000-020922 A (株式会社東芝) 2000. 01. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-27

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

栗野 正明

4M

9353

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1033764 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2000. 09. 06, 全文&JP 2001-237471 A&KR 2000062712 A&US 6567246 B1	1-27
A	EP 1202357 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2002. 05. 02, 全文&JP 2002-190631 A&CN 1343016 A&KR 2002020867 A &US 2002/0177013 A1	1-27
PA	JP 2003-273420 A (ソニー株式会社) 2003. 09. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-27
A	Zongzhi ZHANG et al., Annealing effect of magnetic tunnel junctions with one FeO _x layer inserted at the Al ₂ O ₃ /CoFe interface, Applied Physics Letters, 7 May 2001, Vol. 78, No. 19, pp. 2911-2913	1-27
A	J. J. SUN et al., Low resistance and high thermal stability of spin-dependent tunnel junctions with synthetic antiferromagnetic CoFe/Ru/CoFe pinned layers, Applied Physics Letters, 24 April 2000, Vol. 76, No. 17, pp. 2424-2426	1-27
A	S. CARDOSO et al., Influence of Ta antidiffusion barriers on the thermal stability of tunnel junctions, Applied Physics Letters, 19 June 2000, Vol. 76, No. 25, pp. 3792-3794	1-27
PA	T. OCHIAI et al., Improved Thermal Stability of Ferromagnetic Tunnel Junctions With a CoFe/CoFeO _x /CoFe Pinned Layer, IEEE Transactions on Magnetics, September 2003, Vol. 39, No. 5, p. 2797-2799	1-27